# **EUROPEAN PATENT OFFICE**

# **Patent Abstracts of Japan**

PUBLICATION NUMBER

07201874

PUBLICATION DATE

: 04-08-95

(a)

APPLICATION DATE

30-12-93

**APPLICATION NUMBER** 

05353706

APPLICANT:

NEC CORP;

INVENTOR:

YAMAMOTO HIROCHIKA;

INT.CL.

H01L 21/322 C30B 29/06 C30B 33/02

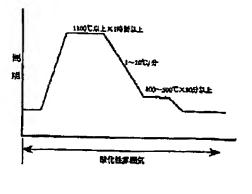
TITLE

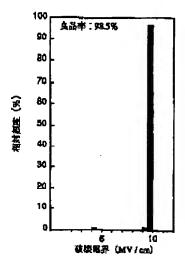
d

MANUFACTURE OF SILICON

**SUBSTRATE** 

(b)



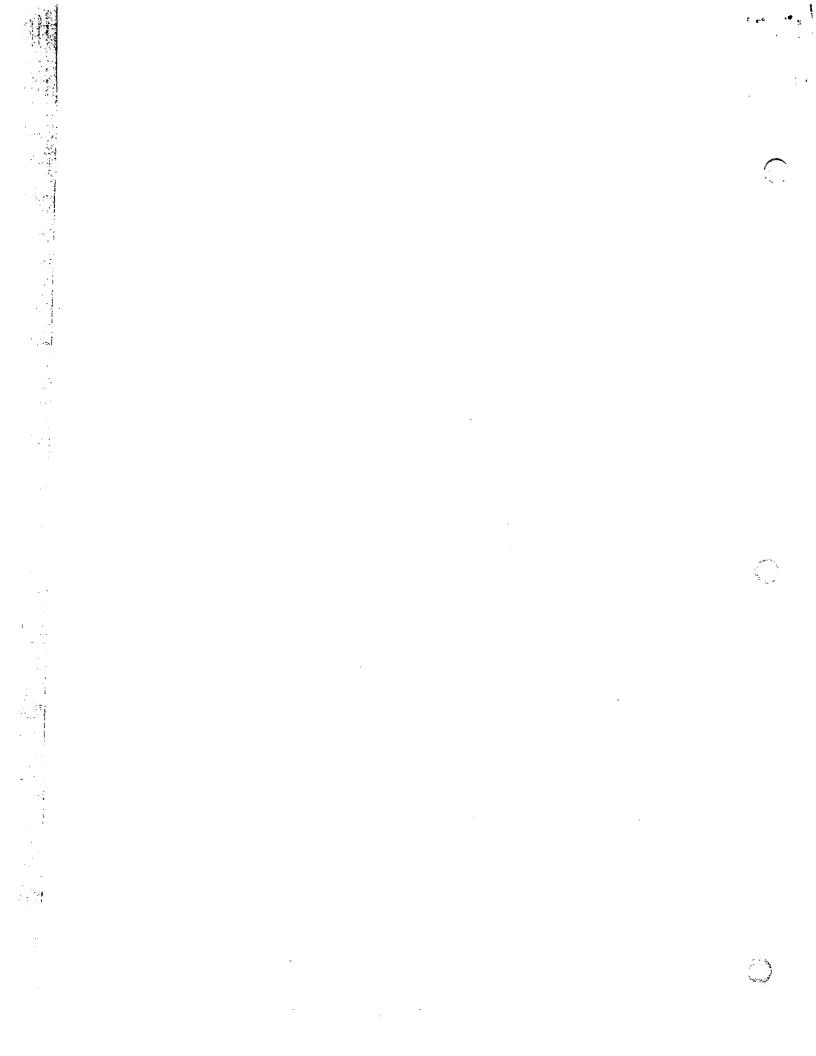


ABSTRACT :

PURPOSE: To provide a method of the manufacture of silicon substrates wherein a sufficient quantity of interstitial oxygen in a silicon substrate is diffused outward, and wherein empty holes are filled with silicon atoms.

CONSTITUTION: Under condition of 3% of oxygen partial pressure ratio an 1175°C of heat treatment temperature, heat treatment is continued until a thermal oxide film with a thickness of 600nm or above is formed. In the first half of the high temperature heat treatment process, oxygen partial pressure ratio is kept low; therefore, the formation of an oxide film is prevented, and interstitial oxygen is smoothly diffused outward without being blocked by an oxide film. In the second half of the heat treatment process, an oxide film of a specified thickness or above is grown; therefore, silicon atoms are pushed out by the growing oxide film and holes in the silicon substrate are filled with them.

COPYRIGHT: (C) JPO



# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

FΙ

(11)特許出願公開番号

# 特開平7-201874

(43)公開日 平成7年(1995)8月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

技術表示箇所

H01L 21/322

Y

C30B 29/06 33/02

B 8216-4G

8216-4G

客查請求 有 請求項の数8 FD (全8頁)

(21)出職番号

特膜平5-353706

(22)出願日

平成5年(1993)12月30日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 山本 博規

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株

式会社内

(74)代理人 弁理士 尾身 祐助

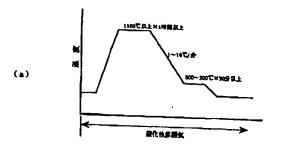
# (54) 【発明の名称】 シリコン基板の製造方法

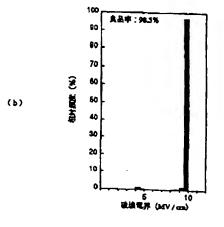
#### (57)【要約】

【目的】 シリコン基板中の格子間酸素を十分に外方拡 散させることができ、かつ空孔をシリコン原子により埋 めることのできる製造方法を提供する。

【構成】 酸素分圧比を3%、熱処理温度を1175℃ とし、熱酸化膜が60 nm以上に形成されるまで高温熱 処理を続ける。

【効果】 高温熱処理の前半において、酸素分圧比が低 く抑えられているため、酸化膜の形成は抑制され格子間 酸素の外方拡散は酸化膜によって阻止されることがなく 円滑に行われる。熱処理の後半において、熱酸化膜を一 定以上の膜厚に成長させることにより、酸化膜成長によ って押し出されたシリコンによりシリコン基板内の空孔 を埋めることができる。





#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン基板を1100℃以上の温度で 熱処理を行って酸素の外方拡散および空孔の埋め合わせ を行うシリコン基板の製造方法であって、雰囲気を入炉 から出炉まで通して酸化性雰囲気とし、かつ少なくとも 前半の酸素の外方拡散が支配的な段階においては酸素分 圧比を熱処理温度に応じて求められた最大酸素分圧比V Omax以下に設定して熱処理を行うことを特徴とするシリ コン基板の製造方法。

1

【請求項2】 前記最大酸素分圧比Vomaxが、

 $V_{0max} = 1.55 \times 10^{(3-0.003137)}$ 但し、丁:熱 処理温度

で与えられることを特徴とする請求項1記哉のシリコン 基板の製造方法。

【請求項3】 前記熱処理が酸化膜が60 n m以上の膜 厚に形成されるまで行われることを特徴とする請求項1 記哉のシリコン基板の製造方法。

【請求項4】 前記熱処理が、熱処理温度をT(℃)、 酸素分圧比をVoとして、

(1.  $3 \times 10^8 \times 10^{(-6128/1+273)} \times V_0$ )

により求められる時間以上行われることを特徴とする請 求項1記殻のシリコン基板の製造方法。

【請求項5】 前半の酸素の外方拡散を主として行わせ る熱処理と、後半の空孔の埋め合わせを主として行わせ る熱処理とが、同一の熱処理温度でかつ同一の酸素分圧 比の下で行われることを特徴とする請求項1記哉のシリ コン基板の製造方法。

【請求項6】 前半の酸素の外方拡散を主として行わせ る熱処理と、後半の空孔の埋め合わせを主として行わせ 30 る熱処理とが、同一の熱処理温度で行われかつ前者にお ける酸素分圧比の方が後者におけるそれよりも低いこと を特徴とする請求項1記哉のシリコン基板の製造方法。

【請求項7】 前記熱処理がイオン注入工程後に行われ ることを特徴とする請求項1記哉のシリコン基板の製造 方法。

【請求項8】 前記熱処理工程に引き続き酸化性雰囲気 中において500~800℃の温度における熱処理が3 0分以上行われることを特徴とする請求項1記哉のシリ コン基板の製造方法。

# 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、シリコン基板の製造方 法に関し、特に半導体素子に影響を与えるシリコン基板 表面近傍を高品位化し、ゲート酸化膜等の耐圧を向上さ せる熱処理方法に関する。

#### [0002]

【従来の技術】近年、半導体素子は集積度が高くなるに つれてシリコン基板表面近傍の結晶を無欠陥層(denude d zone)とすることが必要となってきている。チョコラ 50 分には向上していない。

ルスキー法によって引き上げられたシリコン基板中に は、格子間酸素、微小欠陥を含み、そのままでは、満足 すべき半導体素子の電気特性を得ることができないた め、シリコン基板に熱処理を施し、格子間酸素、微小欠 陥を外方拡散させ、シリコン基板表面を無欠陥化するこ とが行われているのである。

【0003】シリコン基板表面近傍を無欠陥化する熱処 理方法の従来例は、図8 (a)に示すように、入炉から 1100℃以上の高温までを酸素のみの雰囲気で熱処理 10 を行い、次に、雰囲気を窒素のみの不活性ガス雰囲気に 切り替え格子間酸素を外方へ拡散させ、その後不活性ガ ス雰囲気のまま600~800℃の温度で欠陥核を作成 し、イントリンシックゲッタリングを行う方法がとられ ている (例えば、特開昭59-202640等)。図8 (a)の熱処理を行って得られたゲート酸化膜の絶縁耐 圧の分布を図8(b)に示す。同図に示されるように、 ゲート酸化膜絶縁破壊電界が8MV/cm以上のものを 良品としたときの良品率は65.5%であった。

【0004】また、図8 (a) に示す熱処理工程の改善 t (時間) =  $(720+10^{(3985/(T+273))} \times V_0$ ) / 20 例として、特開平1-242500号公報において、図 9 (a) に示す熱処理方法が提案されている。これは、 シリコン基板を入炉から1200℃以上の高温処理終了 まで加湿または乾燥の酸素雰囲気中で処理を行ってシリ コン基板内部の析出核を増加させ、その後不活性ガス雰 囲気で500~800℃の熱処理を行い、さらに析出核 を作成し、より強いゲッタリング能力が得られるように するものである。図9 (a)の熱処理を行って得られた ゲート酸化膜の絶縁耐圧の分布を図9(b)に示す。同 図に示されるように、8MV/cm以上の耐圧のものを 良品とする良品率は72.5%となり、図8の場合と比 较して7%程改善されている。

# [0005]

【発明が解決しようとする課題】近年、半導体素子は高 集積化が進み、それに伴ってゲート酸化膜が薄膜化した ことにより、その絶縁耐圧を向上させることが重要な課 題となっている。このゲート酸化膜の絶縁耐圧はシリコ ン基板表面近傍の結晶状態に大きく依存し、シリコン基 板表面近傍に何らかの結晶欠陥が存在すればゲート酸化 膜の絶縁耐圧は低下する。

【0006】図8(a)に示す従来方法では、シリコン 40 基板内の格子間酸素の外方拡散には効果があるが、高温 熱処理時にシリコン基板に発生する空孔が、シリコン基 板表面上に形成された酸化膜によってブロックされ、外 方拡散することがなく、かつこの空孔を埋めるようなシ リコン原子が供給されることがないため、シリコン基板 表面近傍には空孔が残ってしまう問題がある。その結 果、シリコン基板表面近傍の結晶性は完全にはならず、 図8(a)に示す熱処理をシリコン基板に施しても、ゲ ート酸化膜絶縁耐圧は、図8(b)に示されるように十

【0007】また、図9(a)に示す従来方法では、雰 囲気として加湿酸素あるいは乾燥した酸素のみを使用し ているため、高温処理中に酸化で発生したシリコン原子 がシリコン基板内に内方拡散し、空孔を埋めることが出 来るが、高温処理中にシリコン基板上には酸化膜が形成 されてしまうため、格子間酸素がこの酸化膜にブロック されて外方拡散できないという問題が起こる。その結 果、シリコン基板表面近傍の微小欠陥を解消することは できず、図9(a)に示すような熱処理を施しても、ゲ ート酸化膜絶縁耐圧は図9(b)に示すように完全には 10 改善されない。

【0008】したがって、この発明の目的とするところ は、格子間酸素を十分に外方拡散させることができると ともに空孔をシリコン原子によって埋めることのできる 熱処理方法を提供し、もって高集積化された半導体集積 回路装置においても十分高い絶縁耐圧を確保できるよう にすることである。

#### [0009]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するた め、本発明によれば、シリコン基板を1100℃以上の 20 温度で熱処理を行って酸素の外方拡散および空孔の埋め 合わせを行うシリコン基板の製造方法であって、入炉か ら出炉までを酸化雰囲気で行い、かつ少なくとも前半の\*

\*酸素の外方拡散が支配的な段階においては酸素分圧比を 熱処理温度に応じて求められた最大酸素分圧比Voaax以 下に設定して熱処理を行うことを特徴とするシリコン基 板の製造方法が提供される。そして、上記最大酸素分圧 H.VOOAxit.

 $V_{0max} = 1.55 \times 10^{(3-0.003131)}$ (但し、T:熱 処理温度〉

で与えられるものであり、また、熱処理は、熱処理温度 をT(℃)、酸素分圧比をVoとして、

t (時間) =  $(720+10^{(3985/(1+273))} \times V_0$  ) /  $(1.3 \times 10^8 \times 10^{(-6128/T+273)}) \times V_0$ ) により求められる時間以上行われるものである。 [0010]

【作用】本発明者は、ゲート酸化膜絶縁耐圧向上に向け て熱処理条件の最適化を図るために、図4に示すような 過程で熱処理温度を1100、1140、1200℃、 熱処理時間を2、4、6時間と変え、酸素および窒素か らなる酸化性雰囲気中でシリコン基板に熱処理を施し た。その後シリコン基板に半導体素子を作成し、そのゲ ート酸化膜の絶縁耐圧を測定した。また、さらに高温範 囲においても処理時間を変えて同様の実験を行った。 [0011]

【表1】

熱処理温度	<b>李明</b> 気(酸素分圧比)		形成される酸化塩質T	AP . 1 EART A 11 of
1100°C	1 %	2時間	20.9nm	ゲート耐圧良品率 56%
1100°C	3 %	2時間	35.6nm	78%
1100°C	5 %	2時間	45.5nm	86%
1100°C	10 %	2時間	63.3rm	96%
1100°C	20 %	2 時間	87.6nm	98%
1100°C	30 %	2時間	105.5nm	97%
1100°C	40 %	2時間	120.1nm	96%
1100°C	50 %	2時間	132.7nm	98%
1100℃	60%	2時間	143.7nm	91%
1140°C	1%	4時間	34.3nm	75%
1140°C	3 %	4時間	58.8nm	92%
1140°C	5 %	4時間	75.6rum	98%
1140℃	10%	4時間	106.1nm	96%
1140°C	20%	4時間	148.3mm	99%
1140°C	30%	4 時間	180.1nm	98%
1140℃ 1140℃	40%	4時間	206.5nm	95%
1200°C	50 %	4時間	229.4nm	88%
1200°C	1%	6時間	51.5nm	93%
1200°C	3 %	6時間	88.9nm	98%
1200°C	5 %	6時間	114.5nm	96%
1200°C	10%	6時間	161.2nm	99%
1200°C	20%	6時間	226,7nm	97%
12000	30%	6時間	276.4rm	86%

【0012】その結果を表1に示す。表1に示されるよ うに、熱処理中の酸素分圧比を上げていくと、ゲート酸 化膜絶縁耐圧が改善されるが、ある酸素分圧比を越える とゲート酸化膜絶縁耐圧が劣化しはじめる。図5は、横

※酸化膜絶縁耐圧良品率をとって得られたデータをグラフ 化したものであり、白い四角は酸素分圧比が高く、耐圧 が劣化したデータを示している。これは、酸素分圧比が 高いと高温熱処理前半にシリコン基板上に厚い酸化膜が 軸に熱処理によって形成される酸化膜厚、縦軸にゲート※50 形成され、シリコン基板中の格子間酸素の外方拡散が行

【0013】そこで、更に得られたデータから、各熱処理温度に対するゲート酸化膜絶縁耐圧良品率が95%未満になる酸素分圧比を最大酸素分圧比Vomaxとして求めた。この最大酸素分圧比Vomaxと熱処理温度との関係を図6に示す。この結果から、1100℃以上の高温熱処理雰囲気前半の格子間酸素外方拡散時(これはほぼ1時間程度である)における最大酸素分圧比Vomaxは、

 $V_{0\,\text{max}} = 1$ .  $55 \times 10^{(3-0.003131)}$  T: 熱処理温度 10 ... (1)

と求められた。よって、高温熱処理の前半における酸素 分圧比Vo を上記最大酸素分圧比Vooax以下に抑えることにより、95%以上の良品率を実現することができる。

【0014】また、図5の結果から、ゲート酸化膜絶縁
耐圧良品率は、(1)式の条件を満たしていれば、シリコン基板上に形成される酸化膜が60nm以上(シリコン基板上に酸化膜が形成されていない状態から換算して)になるような熱処理を施すと95%以上になることが分かる。而して、形成される熱酸化膜の膜厚は、熱処理温度T(℃)と熱処理中の酸素分圧比Voが決まれば熱処理時間から一義的に求められる。図7は、酸素分圧比Voを助変数として熱酸化膜が60nmに成長するまでの時間と熱処理温度との関係をプロットしたグラフである。

【0015】したがって、酸素分圧比Voが一定であれば、その曲線の右側に入る時間熱処理を行えば95%以上の良品率が得られることになる。そして、図7の曲線上の時間t(時間)は、

t (時間) =  $(720+10^{(3985/(T+273))} \times V_0$ )/(1.3×10<sup>8</sup>×10<sup>(-6128/T+273)</sup>)× $V_0$ )…(2)

で表わすことができることから、結局 (2) 式以上の時間熱処理を行えばよいことになる。

【0016】以上から本発明の作用を次のようにまとめることができる。まず、本発明において、1100℃以上の工程前半(約1時間)に酸素分圧比の制限を設けて、シリコン基板内部に存在する格子間酸素を外方拡散させやすくして熱処理を行う。これは、シリコン基板表40面に作成されている酸化膜が薄いほど格子間酸素は外方拡散しやすいため、熱酸化膜の成長を抑制する必要があるからである。

【0017】その後さらに熱処理を続けることにより、格子間酸素の外方拡散によって発生した空孔および最初から含まれていた空孔が埋められる。これは、酸化性雰囲気を保ちつつ熱処理を行って、シリコン基板表面に60nm以上の酸化膜を成長させることによって達成される。酸化性雰囲気中での高温熱処理によって、シリコン基板(Si)と酸素(O2)が反応しシリコン基板表面

子が格子位置から押出されシリコン基板内へ内方拡散し、空孔を埋める。シリコン基板表面に60nm以上酸化膜を形成することにより、半導体素子電気特性に影響を与える空孔は、内方拡散するシリコン原子によって埋められる。これにより、シリコン基板表面近傍は無欠陥化され、ゲート酸化膜絶縁耐圧は改善され、半導体装置製造歩留りが向上する。

[0018]

【実施例】次に、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

[第1の実施例] 図1(a)は、本発明の第1の実施例のシリコン基板の熱処理過程を示す図である。図1(a)に示す工程により、酸素分圧比3%とし、1175℃の熱処理を4時間行った。1175℃の時、酸素分圧比は(1)式より33%以下でなくてはならないが、本実施例はこの条件を満たしている。

【0019】この熱処理後、半導体素子を作成し、そのゲート酸化膜絶縁耐圧を測定した。その結果を図1 (b)に示す。ゲート酸化膜破壊電界が8MV/cm以上のものを良品とすれば、本実施例によって熱処理を行ったシリコン基板のゲート酸化膜耐圧良品率は、98.5%となる。これは図8、図9に示す従来の熱処理によって得られる良品率より25%以上向上したことになる。

【0020】[第2の実施例]次に、熱処理温度と酸素分圧比から熱処理時間を求めた実施例を示す。図2は本発明の第2の実施例を説明する図であり、これは図7と同等の図である。上記したように各曲線の右側にあれば、熱処理時間 t が、

t (時間)  $\geq$  (720+10<sup>(3985/(1+273))</sup> $\times$ V<sub>0</sub>)/ (1.  $3\times10^8$   $\times10^{(-6128/T+273)}\times V_0$  ) を満足し、60nm以上の酸化膜が形成されることにな る。なお、この式を満たすとともに熱処理の前半工程に おける酸素分圧比の条件 ( $V_0 \le 1.55 \times 10$ (3-0.003131)) も満たさなければならない。よって、一 定の酸素分圧比の下で熱処理を続けるのであれば、上記 熱処理時間 t は、1 時間以上であることが必要となる。 【0021】本実施例では、シリコン基板を1200 ℃、酸素分圧比3%の酸化性雰囲気で、図2の熱処理温 度と酸素分圧の曲線より右側の時間、4時間になるよう に熱処理時間を設定した(図2・測定点1)。対比実験 として、シリコン基板を1200℃、酸素分圧比1%の 酸化性雰囲気で、図2の熱処理温度と酸素分圧の曲線よ り左側の時間、6時間になるように熱処理時間を設定し た(図2・測定点2)。その結果を表2に示す。表2に 示す結果から明らかなように、測定点1では測定点2よ り2時間熱処理が短いにもかかわらず、高いゲート酸化 膜絶縁耐圧良品率を実現できた。

8

	然処理過度	处理時间	<b>芬</b> 朗気(酸素分圧比)	NC/FIGIE	良品率
測定点 1	1200°C	48\$ 40	3 %	62.1nm	95%
阅定点2	1200°C	6時間	1 %	40.6nm	81%

【0023】[第3の実施例] DZ処理 (無欠陥化処 理)の施されていないウェハが半導体素子製造工程に投 入されることもある。本実施例は、このような場合に半 導体素子製造過程中において未処理シリコン基板につい てDZ処理を行うものである。半導体素子製造工程にお 10 いて、例えばウェル形成工程ではイオン注入後の不純物 のドライブ・イン工程時に高温の熱処理が行われる。本 実施例ではこの高温処理工程に本発明の熱処理方法を適 用した。図3(a)はその熱処理過程を示す図であり、 1200℃で最初の1時間を酸素分圧比2%の雰囲気で 処理した。その後雰囲気を100%酸素雰囲気にかえ1 時間処理した。図3(a)に示す過程により、シリコン 基板表面上にはシリコン基板表面ベア状態から換算して 約200 n mの酸化膜が形成された。

【0024】図3(a)に示す熱処理工程を経たシリコ 20 ン基板に対しゲート酸化膜を形成しその絶縁耐圧を測定 したところ、図3(b)に示すゲート酸化膜絶縁破壊電 界分布図が得られた。同図から、ゲート酸化膜絶縁破壊 電界が8MV/cm以上のものを良品とする良品率は9 6.7%となり、図8、図9に示した従来例の場合と比 較して24%以上の改善を実現することができた。この 結果から、高温熱処理前半1時間の酸素分圧比Voを  $V_0 \le V_{0max} = 1.55 \times 10^{(3-0.003137)}$ 

となるよう選択すれば、その後酸素流入量を多くして熱 処理時間を短縮できることと、半導体素子製造過程の高 30 一ト酸化膜耐圧良品率との関係を示す図。 温熱処理に本発明を適用した場合にも同様の効果を享受 できることが分かる。

【0025】以上好ましい実施例について説明したが、 本発明はこれら実施例に限定されるされるものではな く、本願発明の要旨を変更しない範囲内において各種の 変更が可能である。例えば、酸化性雰囲気中の酸素以外 の気体については窒素に代え水素やアルゴン等他のもの を使用することができる。また、高温熱処理期間中にお いて必ずしも処理温度を一定に保つ必要はなく、本発明※ ※によって要請される条件の範囲内において温度を可変と することができる。

[0026]

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、 1100℃以上の高温処理前半の期間 (約1時間) に酸 素分圧比を制限し、格子間酸素の外方拡散を円滑に行 い、かつその後の熱処理を、シリコン基板内の空孔を十 分に埋め合わせるまで継続しているので、シリコン基板 表面近傍が無欠陥化され、ゲート酸化膜絶縁耐圧が改善 され、半導体素子製造歩留りを向上させることができ る。そして、本発明は、ゲート酸化膜絶縁破壊耐圧の良 品率を従来例の場合の20%以上向上させることがで き、今後一段と進むと予想される高集積化、絶縁膜の薄 膜化に対しても十分に対応できるようにするものである ので、本発明の産業上における効果は大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例の熱処理過程図とそれに よる絶縁破壊電界分布図。

【図2】本発明の第2の実施例を説明するための酸化膜 形成特性図。

【図3】本発明の第3の実施例の熱処理過程図とそれに よる絶縁破壊電界分布図。

【図4】本発明の作用を説明するための熱処理過程図。

【図5】本発明の作用を説明するための熱酸化膜厚とゲ

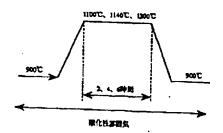
【図6】本発明の作用を説明するための熱処理温度と最 大酸素分圧比との関係を示す図。

【図7】本発明の作用を説明するための酸素分圧比を助 変数とした酸化膜形成特性曲線図。

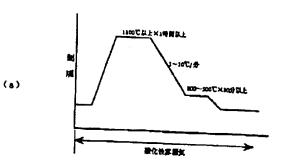
【図8】第1の従来例の熱処理過程図とそれによる絶縁 破壞電界分布図。

【図9】第2の従来例の熱処理過程図とそれによる絶縁 破壞電界分布図。

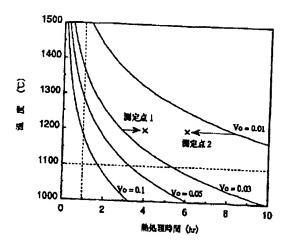
【図4】





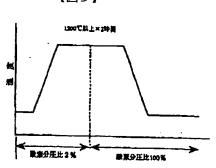


# 【図2】



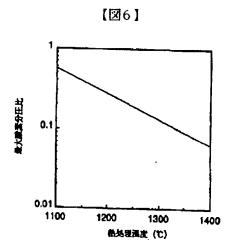
# 90 80 70 (ま) 50 (b) 25 40 30 20 10

# 【図3】



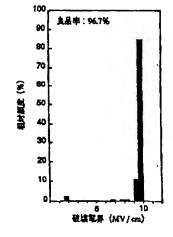


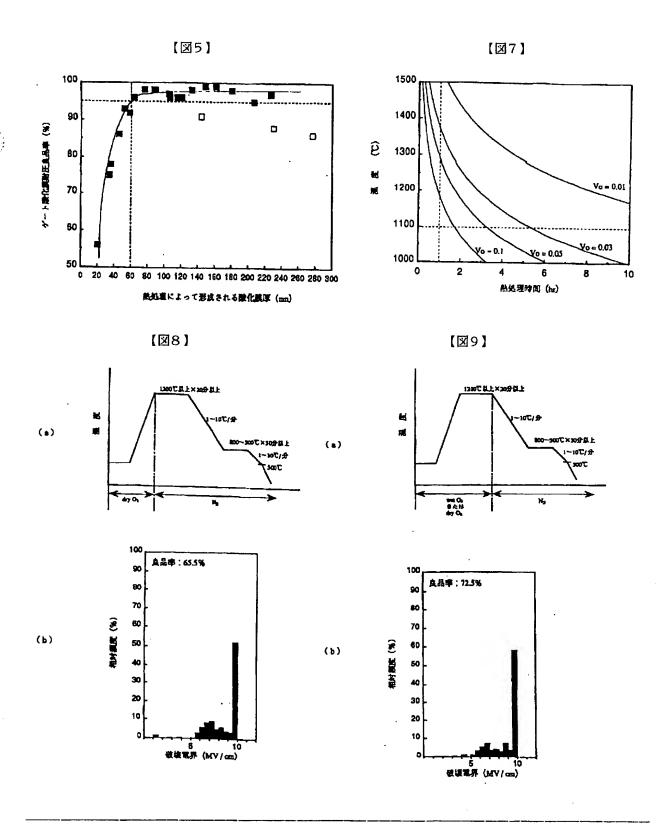
5 1( 数据程界 (MY/cm)



# . (ъ)

(a)





【手続補正書】 【提出日】平成6年10月27日 【手続補正1】 【補正対象書類名】明細書 【補正対象項目名】請求項2 【補正方法】変更

【補正内容】 【請求項2】 前記最大酸素分圧比Vomaxが、 Vomax=1.55×10<sup>(3-0.00313T)</sup> 但し、T:熱 処理温度<u>(℃)</u>

で与えられることを特徴とする請求項1記載のシリコン

基板の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

[0009]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するた め、本発明によれば、シリコン基板を1100℃以上の 温度で熱処理を行って酸素の外方拡散および空孔の埋め 合わせを行うシリコン基板の製造方法であって、入炉か ら出炉までを酸化雰囲気で行い、かつ少なくとも前半の 酸素の外方拡散が支配的な段階においては酸素分圧比を 熱処理温度に応じて求められた最大酸素分圧比Vogax以 下に設定して熱処理を行うことを特徴とするシリコン基 板の製造方法が提供される。そして、上記最大酸素分圧

 $V_{0max} = 1.55 \times 10^{(3-0.003137)}$ (但し、T:熱 処理温度(℃))

で与えられるものであり、また、熱処理は、熱処理温度 をT(°C)、酸素分圧比をVoとして、

t (時間) =  $(720+10^{(3985/(I+273))} \times V_0$  ) /  $(1.3 \times 10^8 \times 10^{(-6128/1+273)}) \times V_0$ 

により求められる時間以上行われるものである。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】そこで、更に得られたデータから、各熱処 理温度に対するゲート酸化膜絶縁耐圧良品率が95%未 満になる酸素分圧比を最大酸素分圧比Vonaxとして求め た。この最大酸素分圧比Vonaxと熱処理温度との関係を 図6に示す。この結果から、1100℃以上の高温熱処 理雰囲気前半の格子間酸素外方拡散時(これはほぼ1時 間程度である)における最大酸素分圧比Vomaxは、

 $V_{0max} = 1.55 \times 10^{(3-0.003131)} \dots (1) T$ : 熱処理温度(℃)

と求められた。よって、高温熱処理の前半における酸素 分圧比Vo を上記最大酸素分圧比Vonax以下に抑えるこ

とにより、95%以上の良品率を実現することができ る。

【手続補正4】

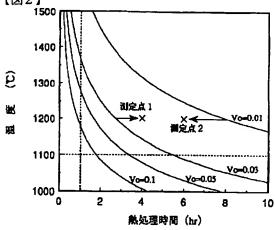
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

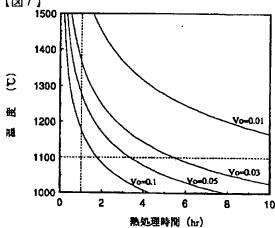
【補正内容】

【図2】



【手続補正5】 【補正対象書類名】図面 【補正対象項目名】図7 【補正方法】変更 【補正内容】

【図7】





# MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】

(19)[ISSUING COUNTRY]

日本国特許庁(JP)

Japanese Patent Office (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

Laid-open (kokai) patent application number (A)

(11)【公開番号】

特開平7-201874

(11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER]

Unexamined Japanese Patent 7-201874

(43)【公開日】

平成7年 (1995) 8月4日 August 4th, Heisei 7 (1995)

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]

(54)【発明の名称】

シリコン基板の製造方法

(54)[TITLE]

The manufacturing method of a silicon

substrate

(51)【国際特許分類第6版】

H01L 21/322

(51)[IPC] H01L 21/322

8216-4G

C30B 29/06

B C30B 29/06 33/02

B 8216-4G

有

33/02

8216-4G

【審査請求】

8216-4G

[EXAMINATION REQUEST] Requested

【請求項の数】 8 [NUMBER OF CLAIMS] Eight

【出願形態】 FD [Application form] FD

【全頁数】

[NUMBER OF PAGES] Eight

(21)【出願番号】

特願平5-353706

(21)[APPLICATION NUMBER]

Unexamined Japanese patent 5-353706

(22)【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成5年 (1993) 12月3 December 30th, Heisei 5 (1993)

0日

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

	* * * *		~ š	Ĭ
go.			**	
A Tag	n de la companya de Ny faritr'i Marie de la companya de		4	
	8 2		•	
cr.				
	*	F		
or the state of t				
1 3 -			**	
			*	
· · ·				
			* 1, "	λ.
44			· ·	
		* *		, ·
4			* :	,
	the second secon	7		
			•	
			* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	
			* · ( · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
. v			* * .	
·			* * 5.	
			ť	
			i.	
				4.0
				*



【識別番号】

000004237

[ID CODE]

000004237

【氏名又は名称】

日本電気株式会社

NEC Corp. K.K.

【住所又は居所】

東京都港区芝五丁目7番1号

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 山本 博規

Hiroki Yamamoto

【住所又は居所】

[ADDRESS]

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)【代理人】

(74)[PATENT AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】 尾身

Yusuke Omi

(57)【要約】

(57)[SUMMARY]

#### 【目的】

シリコン基板中の格子間酸素を 十分に外方拡散させることがで き、かつ空孔をシリコン原子に より埋めることのできる製造方 法を提供する。

#### [OBJECT]

祐助

The out diffusion of oxygen between lattices in a silicon substrate can be carried out sufficiently.

And the manufacturing method which can bury a porosity by the silicon atom is provided.

#### 【構成】

酸素分圧比を3%、熱処理温度 を1175℃とし、熱酸化膜が 60nm以上に形成されるまで 高温熱処理を続ける。

#### [SUMMARY OF THE INVENTION]

An oxygen partial pressure ratio is made and heat treatment temperature is made into 1175 degrees C 3%.

A high hot-temperature process is continued until a thermal oxide film is formed on 60 nm or more.

* * **		and the second of the second of			•	
	1. A.					
•	7 19 F		X			
		•	2.7			
	N 8					
	n e e			**************************************		
		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	- ·			
	# ·		* *	. 4		
		*				
		· •	s.			
	·.					
		,				
		A s				
		•				
		*				e*
		* . <b>!</b>				
		<b>4</b>				
1 mg - 1 40						
N.						
		* 1				
		121				
						· j



# 【効果】

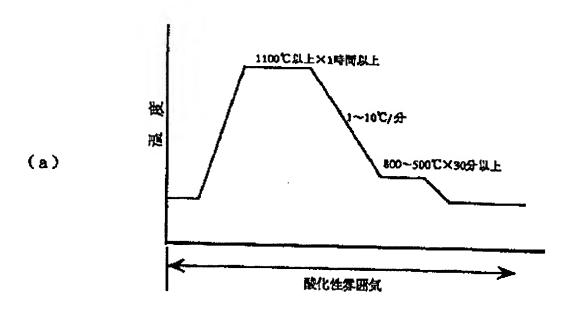
高温熱処理の前半において、酸素分圧比が低く抑えられているため、酸化膜の形成は抑制ととが低く抑えられている格子間酸素の外方拡散は酸がないで、熱処理のといて、熱酸化度を一とはがでいた。酸化膜成長させることによりがでは、酸化膜が長によりができる。

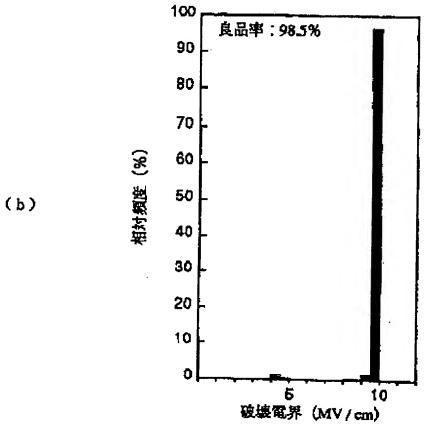
## [Effect]

In the first half of high temperature heat treatment, a formation of an oxide film is suppressed, and since the oxygen partial pressure ratio is restrained low, the out diffusion of oxygen between lattices is not blocked by the oxide film, and is performed smoothly.

By growing up a thermal oxide film into the film thickness more than fixed in the second half of heat treatment, the porosity in a silicon substrate can be filled with the silicon extruded by the oxide film growth.

1.1	And the second second				•	
	to as	•		\$ #* 	4.4	
			3			: <del>!</del> ,
		F		Array .		
				\$** · · _ · · ·		¿.
			2 Ct		,**	÷.
				<b>V</b> (		
			- 1			·
X.						
			,			
					. <sup>w3</sup> .	





(a) Vertical axis: Temperature Horizontal axis: Oxidizing atmosphere From left to right: 1100 degrees C or more x 1 hour or more

ļ.	•					-	· .	•		46 -			<b>*</b> :						9
	e i	ý.				essa, Sen				.\$			1				,	•	4
r.	•				1.4	rajet.	14.5°	•		•									
,		ji -				377	F.	•		•			•						
i.		1					2												
٠	÷																		
							**,*												
							**, **								*				4.5
-																			•
																		*	
č											•					F	,		
		i tyr																	
	*	tyr.													*				ě.«
		4	•														a ;.		Sar
				3		κ'									· ·				
			. *								y						<b>&gt;</b>		
						:.													
									A 46	ale de									
																	,×		
															# (0)	*			
																		•	
												•							
												Appen.							
									, r										
						.15			•										
										*				*					
																	. "		
										6									*
										:					•				
																•			
														*					
		. •																	
																			•
																			4



800 - 500 degrees C x 30 minutes or more

(b) Vertical axis: Relative frequency Horizontal axis: Dielectric breakdown

(MV/cm)

Excellent products rate: 98.5%

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

# 【請求項1】

#### 【請求項2】

前記最大酸素分圧比 $V_{omax}$ が、 $V_{omax}=1.55\times10^{(3-0.00313T)}$ 但し、T:熱処理温度で与えられることを特徴とする請求項1記載のシリコン基板の製造方法。

#### 【請求項3】

前記熱処理が酸化膜が60nm以上の膜厚に形成されるまで行われることを特徴とする請求項1記載のシリコン基板の製造方法。

## 【請求項4】

前記熱処理が、熱処理温度をT(℃)、酸素分圧比をVoとして、

#### [CLAIM 1]

A manufacturing method of the silicon substrate, which is the manufacturing method of the silicon substrate which heat-treats a silicon substrate at the temperature of 1100 degrees C or more, and performs the out diffusion of oxygen, and amends of a porosity, comprised such that atmosphere is passed through from the reactor entering to the reactor exiting, and it uses as an oxidative atmosphere.

And the out diffusion of oxygen of the first half heat-treats by setting an oxygen partial pressure ratio below to maximum oxygen partial pressure ratio VOmax calculated depending on heat treatment temperature in the dominant phase at least.

#### [CLAIM 2]

A manufacturing method of the silicon substrate of Claim 1, in which above-mentioned maximum oxygen partial pressure ratio VOmax, it imparts at VOmax=1.55\*10 (3-0.00313T), however T:heat treatment temperature.

#### [CLAIM 3]

A manufacturing method of the silicon substrate of Claim 1, which is carried out until abovementioned heat treatment is formed on the film thickness whose oxide film is 60 nm or more.

#### [CLAIM 4]

A manufacturing method of the silicon substrate of Claim 1, in which above-mentioned heat treatment is VO T (degree C) and an oxygen

	e Poré	pagir si nasi	10 "01 ( O) . • • • ·						
				a <sup>21</sup>	i sali	n n		,	
			. ·		e <b>.</b>	, , , <b>,</b>	·.	₹. 3	
		<b>*</b>		1					
						- % 			
	*	* *				3			
							. *		
		;	•						
				-2					42
·				•					
	u d								
4									



t (時間) = (720+10  $^{\text{(3985/(T+273))}}$ ×  $\mathrm{V}_{\,\text{O}}$  ) / (1. 3 imes $1.0^{8} \times 1.0^{(-6128/T+273)} \times V_{0}$ により求められる時間以上行わ れることを特徴とする請求項1 記載のシリコン基板の製造方 法。

# 【請求項5】

前半の酸素の外方拡散を主とし て行わせる熱処理と、後半の空 孔の埋め合わせを主として行わ せる熱処理とが、同一の熱処理 温度でかつ同一の酸素分圧比の 下で行われることを特徴とする 請求項1記載のシリコン基板の 製造方法。

## 【請求項6】

前半の酸素の外方拡散を主とし て行わせる熱処理と、後半の空 孔の埋め合わせを主として行わ せる熱処理とが、同一の熱処理 温度で行われかつ前者における 酸素分圧比の方が後者における それよりも低いことを特徴とす る請求項1記載のシリコン基板 の製造方法。

## 【請求項7】

前記熱処理がイオン注入工程後 に行われることを特徴とする請 求項1記載のシリコン基板の製 造方法。

#### 【請求項8】

前記熱処理工程に引き続き酸化 性雰囲気中において500~8 00℃の温度における熱処理が 30分以上行われることを特徴 とする請求項1記載のシリコン 基板の製造方法。

partial pressure ratio in treatment heat temperature. It carries out.

T(time) =(720+10(3985/(T+273))\*VO)/(1.3\*108\*10 (-6128/T+273)) \*VO

It is carried out more than the time for which is alike and it is required more.

## [CLAIM 5]

A manufacturing method of the silicon substrate of Claim 1, in which heat treatment to which make the out diffusion of oxygen of the first half mainly carry out, and heat treatment by which make it mainly compensate for the porosity of the second half are identical heat treatment temperature, and are performed under an identical oxygen partial pressure ratio.

#### [CLAIM 6]

A manufacturing method of the silicon substrate of Claim 1, in which heat treatment to which make the out diffusion of oxygen of the first half mainly carry out, and heat treatment by which make it mainly compensate for the porosity of the second half are performed at identical heat treatment temperature, and the oxygen partial pressure ratio in the former is lower than it in the latter.

#### [CLAIM 7]

A manufacturing method of the silicon substrate of Claim 1, in which above-mentioned heat treatment is performed after an ion implantation process.

# [CLAIM 8]

A manufacturing method of the silicon substrate of Claim 1, in which heat treatment in the temperature of 500-800 degrees C succeedingly carried out to an abovementioned heat treatment process 30 minutes or more into an oxidative atmosphere.

74. T		# V	ş* ·	<b>:</b>			
						•	
10	. **		.00				NA.
	•		*	÷	**		
**	4	• 4 mg .					
	• •			see de		· 2	
							•
			- ( <b>F</b>	•			
					,	•	
	•						,
				a l	* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *		c.
				•			· ·
			· ************************************				·io
						(0)	1
					w,		* * * · ·
				***	·		<b>9</b>
				8			. 10.4
			*				
						4	*
			*,		`		,
e.						•	
P.		* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	•			A	
	•						
f.							
1 上 5					·	A = 1	
<u>د د</u> -					-		
r <sup>d</sup>							
₹,	;						
	• • 0						
The state of the s							
Ļ							
P							
1					8		
•.						w *	
1							
1.						eg .	
		***					
. '						-	ear <sup>a</sup>
-							_



## 【発明の詳細な説明】

# [DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

[0001]

[0001]

# 【産業上の利用分野】

本発明は、シリコン基板の製造 方法に関し、特に半導体素子に 影響を与えるシリコン基板表面 近傍を高品位化し、ゲート酸化 膜等の耐圧を向上させる熱処理 方法に関する。

[0002]

## 【従来の技術】

近年、半導体素子は集積を素子は集積を表さり、 生物では、 生物では、 はのはでは、 はのはでは、 はのはでは、 はのでは、 はいったでは、 はいったが、 はいが、 はいが、

## [0003]

シリコン基板表面近傍を無欠陥 化する熱処理方法の従来例は、 図8(a)に示すように、入炉 から1100℃以上の高温まで を酸素のみの雰囲気で熱処理を 行い、次に、雰囲気を窒素のみ

# [INDUSTRIAL APPLICATION]

This invention relates to the manufacturing method of a silicon substrate.

Especially, it is made high-quality near the silicon substrate surface which imparts influence to a semiconductor device.

It is related with the heat treatment method which raises pressure-resistant, such as a gate oxide film.

[0002]

# [PRIOR ART]

In recent years, it is necessary for a semiconductor device to make the crystal near the silicon substrate surface a defect-free layer (denuded zone) as a degree of integration becomes high.

In the silicon substrate which was able to be pulled up by the Czochralski method, since the electrical property of the semiconductor device which should be satisfied including oxygen between lattices and a minute defect if it remains as it is cannot be obtained, it heattreats at a silicon substrate.

The out diffusion of oxygen between lattices and the minute defect is carried out.

Making the silicon substrate surface defectfree is performed.

#### [0003]

The prior art example of the heat treatment method which makes it defect-free near the silicon substrate surface heat-treats the reactor entering to high temperature 1100 degrees C or more in the atmosphere of only oxygen, as shown in Figure 8 (a).

Next, the out diffusion of oxygen between

	<i>y</i> -		
*	-;		



の不活性ガス雰囲気に切り替え 格子間酸素を外方へ拡散させ、 その後不活性ガス雰囲気のまま 600~800℃の温度で欠陥 核を作成し、イントリンシック ゲッタリングを行う方法がとら れている(例えば、特開昭59 -202640等)。図8(a) の熱処理を行って得られたゲー ト酸化膜の絶縁耐圧の分布を図 8 (b) に示す。同図に示され るように、ゲート酸化膜絶縁破 壊電界が8MV/cm以上のも のを良品としたときの良品率は 65.5%で った

## [0004]

また、図8(a)に示す熱処理 工程の改善例として、特開平1 -242500号公報におい て、図9(a)に示す熱処理方 法が提案されている。これは、 シリコン基板を入炉から120 0℃以上の高温処理終了まで加 湿または乾燥の酸素雰囲気中で 処理を行ってシリコン基板内部 の析出核を増加させ、その後不 活性ガス雰囲気で500~80 0℃の熱処理を行い、さらに析 出核を作成し、より強いゲッタ リング能力が得られるようにす る図9 (a) の熱 るもので 処理を行って得られたゲート酸 化膜の絶縁耐圧の分布を図9 (b) に示す。同図に示される ように、8MV/cm以上の耐 圧のものを良品とする良品率は 72. 5%となり、図8の場合 と比較して7%程改善されてい る。

[0005]

switching lattices is carried out atmosphere to the inert gas atmosphere of only nitrogen.

A defect nucleus is created at the temperature of 600-800 degrees C after that with inert gas atmosphere.

The method of performing an intrinsic gettering is taken (for example, unexamined Japanese patent No. 59-202640 etc.).

A distribution of the insulated pressureresistant of the gate oxide film which heat-treats Figure 8 (a) and was obtained is shown in Figure 8 (b).

As shown in said figure, the rate of an excellent article when using that whose gate oxide film dielectric breakdown electric field is 8MV/cm or more as an excellent article was 65.5%.

#### [0004]

Moreover, in the Unexamined Japanese Patent 1-242500 gazette, the heat treatment method shown in Figure 9 (a) is proposed as an example of improvement of the heat treatment process shown in Figure 8 (a).

This processes a silicon substrate in the oxygen atmosphere of humidification or drying from the reactor entering to the high temperature process completion of 1200 degrees C or more, and makes the precipitate nucleus inside a silicon substrate increase.

500-800-degree C heat treatment is performed in inert gas atmosphere after that.

Furthermore a precipitate nucleus is created.

Stronger gettering power strength is obtained.

A distribution of the insulated pressureresistant of the gate oxide film which heat-treats Figure 9 (a) and was obtained is shown in Figure 9 (b).

As shown in said figure, the rate of an excellent article which uses the 8MV/cm or more pressure-resistant as an excellent article becomes 72.5%.

Compared with the case of Figure 8, it improves about 7%.

[0005]

				*												\$	
,						त्र हैं इ.स. १५			48	4.	* ,		•			ja -	
<b>i</b>	. <b>.</b> .			,			÷ .	• <b>• •</b> • • • • • • • • • • • • • • • •		: · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		. **** •					
				9 · 4				-χ <sup>†</sup> .					X.	1			
		. G ·									. •	*.					
ř.	N.e		, ,												ī.,		
,					199 -												
									V 4								
		X.										7			•		
*												÷				· p	
*																	
															,	•	



# 【発明が解決しようとする課 題】

# [0006]

図8(a)に示す従来方法では、 シリコン基板内の格子間酸素の 外方拡散には効果が るが高 温熱処理時にシリコン基板に発 生する空孔が、シリコン基板表 面上に形成された酸化膜によっ てブロックされ、外方拡散する ことがなく、かつこの空孔を埋 めるようなシリコン原子が供給 されることがないため、シリコ ン基板表面近傍には空孔が残っ てしまう問題が るその結 果、シリコン基板表面近傍の結 晶性は完全にはならず、図8 (a) に示す熱処理をシリコン 基板に施しても、ゲート酸化膜 絶縁耐圧は、図8(b)に示さ れるように十分には向上してい ない。

#### [0007]

また、図9(a)に示す従来方法では、雰囲気として加湿酸素 るい乾燥した酸素のみを使用しているため、高温処理中に

## [PROBLEM ADDRESSED]

In recent years, as for a semiconductor device, high integration progresses.

When the gate oxide film thinned into a film in connection with it, it has been the important subject to raise the insulated pressure-resistant. The insulated pressure-resistant of this gate oxide film is greatly dependent on the crystallized state near the silicon substrate surface.

If a certain crystal defect exists near the silicon substrate surface, the insulated pressure-resistant of a gate oxide film will reduce.

# [0006]

There is an effect in the out diffusion of oxygen between lattices in a silicon substrate by the conventional method shown in Figure 8 (a). However, the block of the porosity which generates to a silicon substrate at the time of high temperature heat treatment is carried out by the oxide film formed on the silicon substrate surface.

Since the silicon atom which does not carry out the out diffusion and fills this porosity is not supplied, there is a problem in which a porosity remains near the silicon substrate surface.

As a result, the crystallinity near the silicon substrate surface does not become perfect, and even when it performs heat treatment shown in Figure 8 (a) to a silicon substrate, the gate oxide film insulation pressure-resistant is not fully improving, as shown in Figure 8 (b).

#### [0007]

Moreover, by the conventional method shown in Figure 9 (a), since only humidification oxygen or dry oxygen is used as atmosphere, the silicon atom which generated by the oxidation during the high temperature process carries out the

		a. a.	•••		, · ·	
	• •			·//·*		2
*				*		1
			ī			1
•	•	4.2			in Tual of the second of the s	* 4
•					19	
		The second second		* .	• 1	
		• .			· .	
			± ∦x			
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		. *		v (j. 0) + 11 →	
				*		
,				with the second	.A.	1. 40
				*		
9.	, y		**			
	4.1			*		
					*	
				7/5	**	J
		1) . as				
				•		
		. *				
		*			v	
		•				
					•	
		<b>.</b>				
					. *	
	•					
					* * *	



## [0008]

したがって、この発明の目的とするところは、格子間酸素を十分に外方拡散させることが原子拡散させることが原子によって埋めることのできる熱処理方法を提供し、もって高集積化された半導体集積回路装置においても十分高い絶縁耐圧を確保できるようにすることでる。

#### [0009]

# 

酸化で発生したシリコン原子が inward diffusion into a silicon substrate.

A porosity can be buried.

However, since an oxide film will be formed on a silicon substrate during a high temperature process, the problem that the block of oxygen between lattices is carried out to this oxide film, and the out diffusion of it cannot be carried out to it arises.

As a result, the minute defect near the silicon substrate surface cannot be eliminated, and even when it performs heat treatment which is shown in Figure 9 (a), the gate oxide film insulation pressure-resistant is not completely improved, as shown in Figure 9 (b).

## [8000]

Therefore, the place made into the objective of this invention provides the heat treatment method that a porosity can be filled by the silicon atom, while the out diffusion of oxygen between lattices can be carried out sufficiently.

It is enabling it to secure the sufficiently high insulated pressure-resistant also in the semiconductor integrated circuit device integrated highly by having.

#### [0009]

# [SOLUTION OF THE INVENTION]

In order to attain the above objective, it is the manufacturing method of the silicon substrate which heat-treats a silicon substrate at the temperature of 1100 degrees C or more, and, according to this invention, performs the out diffusion of oxygen, and amends of a porosity, comprised such that the reactor entering to the reactor exiting is performed by the oxidizing atmosphere.

And the out diffusion of oxygen of the first half heat-treats by setting an oxygen partial pressure ratio below to maximum oxygen partial pressure ratio VOmax calculated depending on

- 21	•	



圧比 $V_{omax}$  以下に設定して熱処理を行うことを特徴とするシリコン基板の製造方法が提供される。そして、上記最大酸素分圧比 $V_{omax}$ は、

 $V_{\text{omax}} = 1.55 \times 10^{(3-0.00313T)}$  (但し、T: 熱処理温度)で与えられるもので りまた、熱処理は、熱処理温度をT ( $^{\circ}$ C)、酸素分圧比を $V_{\circ}$  として、

t (時間) = (720+10) (3985/(T+273))× $V_o$ ) /  $(1.3 \times 10^8 \times 10^{(-6128/T+273))} \times V_o$ ) により求められる時間以上行われるもので る

[0010]

# 【作用】

本発明者は、ゲート酸化膜絶縁 一ト酸化理条件に整理を がしために、図4にを図るために、図4にを図るために理温度を 100、1140、1200℃、 熱ので熱処理に変更になる。 熱ので熱処理を を2、4、6時のよいで を3とびでする。 を3とびでする。 を3とびでからいる。 を3とびでからいる。 を4、6時のは を3とびでからいる。 を4、6時のは を3とびでからいる。 を4、6時のは を3とびでからいる。 を4、6時のは を5のは は5のは は6のに は6のに は7のに は7のに

[0011]

【表1】

heat treatment temperature in the dominant phase at least.

The manufacturing method of the silicon substrate characterized by the abovementioned is provided.

And, it imparts above maximum oxygen partial pressure ratio VOmax by VOmax=1.55\*10 (3-0.00313T) (however, T:heat treatment temperature).

Moreover, heat treatment is performed more than the time which is asked by t(time) =(720+10(3985/(T+273)) \*VO)/(1.3\*108\*10 (-6128/T+273)) \*VO as heat treatment temperature T (degree C) and an oxygen partial pressure ratio VO.

[0010]

# [Effecting]

This inventor changes heat treatment temperature 1100, 1140, 1200 degrees C, and a heat treatment time with 2, 4, and 6 hours in the process which is shown in Figure 4, in order to attain an optimisation of heat treatment conditions toward the improvement in the gate oxide film insulation pressure-resistant.

It heat-treated to the silicon substrate in the oxidative atmosphere which consists of oxygen and nitrogen.

A semiconductor device is created to a silicon substrate after that.

The insulated pressure-resistant of the gate oxide film was measured.

Furthermore, processing time was changed also in the high temperature range, and similar experiment was performed.

[0011]

[Table 1]

,					
	*		Ŧ.		
				r .	4
	.e				
	* # * * * * * * * * * * * * * * * * * *				



熱処理湿度	<b>李明気(股系分圧比)</b>	高温处理時間	形成される酸化膜屋	ゲート耐圧良品率
1100°C	1 %	2 時即	20.9nm	56%
1100°C	3 %	2時間	35.6nm	78%
1100°C	5 %	2 時間	45.Sn/m	86%
1100°C	10 %	2時間	63.3nm	96%
1100°C	20 %	2時間	87.6nm	98%
1100°C	30 %	2時間	105.5nm	97%
1100°C	40 %	2時間	120.1nm	96%
1100°C	50 %	2 時間	132.7nm	98%
1100°C	60%	2時間	143.7nm	91%
1140°C	1%	4時間	34.3nm	75%
1140°C	3 %	4 時間	58.8nm	92%
1140°C	5 %	4時間	75.6nm	98%
1140°C	10%	4 時間	106.Inm	96%
1140°C	20%	4時間	148.3mm	99%
1140°C	30%	4時間	180.1nm	98%
1140°C	40%	4 時期	206.5nm	95%
1140°C	50 %	4 時間	229.4nm	88%
1200°C	1%	6時間	51.5nm	93%
1200°C	3 %	6時間	88.9nm	98%
1200°C	5 %	6 時間	114.5nm	96%
1200°C	10%	6 時間	161.2nm	99%
1200°C	20%	6時間	226.7nm	97%
1200 C	30%	6時間	276.4mm	86%

Thermal processing temperature Atmosphere (Oxygen partial pressure) High temperature processing time(hour) Thickness of formed oxide film Gate pressure-resistant excellent products rate

#### [0012]

#### [0012]

The result is shown in Table 1.

If the oxygen partial pressure ratio under heat treatment is raised as shown in Table 1, the gate oxide film insulation pressure-resistant will be improved.

However, if a certain oxygen partial pressure ratio is exceeded, the gate oxide film insulation pressure-resistant will begin to deteriorate.

Figure 5 shows a graph of the data which take the rate of a gate oxide film insulation pressureresistant excellent article along the oxidation film thickness formed on a horizontal axis with heat treatment, and a vertical axis, and were obtained.

A white rectangular head has a high oxygen partial pressure ratio, and the data with which

ı. <b>'</b>			. 4	•		71	
•		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
i koji		the first of the second				<b>,</b>	
		:					
¥					41 #I		
		* 1				Company of the Company	
				× .	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	ñ	
	*						
<b>.</b>		4		er en	*		
					•		
	•	g	. 4	*1			
<b>.</b>							
						. 6	
		,					
	<b>†</b>			. *	45		
					, t	4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4	
`-: -		)					
	v.	*			e . v	•	
					*		
						<u>.</u>	
					* *		
					T.		
.:					ı		
).						=	
i.		v ·					
	-				*		
		- · ·					
s s							
e •2							
							* *
							1



いと高温熱処理前半にシリコン 基板上に厚い酸化膜が形成され、シリコン基板中の格子間酸 素の外方拡散が行われず、シリコン基板表面近傍が無欠陥化されないためで る

# [0013]

そこで、更に得られたデータか ら、各熱処理温度に対するゲー ト酸化膜絶縁耐圧良品率が9 5%未満になる酸素分圧比を最 大酸素分圧比V<sub>omax</sub> として求め た。この最大酸素分圧比Vomax と熱処理温度との関係を図6に 示す。この結果から、1100℃ 以上の高温熱処理雰囲気前半の 格子間酸素外方拡散時(これは ほぼ1時間程度で るにおけ る最大酸素分圧比Vomaxは、  $V_{\text{Omax}} = 1. 55 \times 10^{(3-0.00313T)}$ T: 熱処理温度…(1) と求められた。よって、高温熱 処理の前半における酸素分圧比 V。を上記最大酸素分圧比 V Omax 以下に抑えることにより、 95%以上の良品率を実現する ことができる。

### [0014]

また、図5の結果から、ゲート酸化膜絶縁耐圧良品率は、(1)式の条件を満たしていれば、シリコン基板上に形成される酸化膜が60nm以上(シリコン基板上に酸化膜が形成シリコンはない状態から換算していない状態から換算していないない状態から換算していない状態から換算しているような熱処理を施すと95%以上になることが分かる。

the pressure-resistant deteriorated are shown. If this has a high oxygen partial pressure ratio, a thick oxide film will be formed on a silicon substrate in the first half of high temperature heat treatment.

It is because the out diffusion of oxygen between lattices in a silicon substrate is not performed and it is not made defect-free near the silicon substrate surface.

#### [0013]

Then, the rate of a gate oxide film insulation pressure-resistant excellent article opposing to each heat treatment temperature required for the oxygen partial pressure ratio which becomes 95 % less, as maximum oxygen partial pressure ratio VOmax from the data obtained further.

The relationship of this maximum oxygen partial pressure ratio VOmax and heat treatment temperature is shown in Figure 6. Maximum oxygen partial pressure ratio VOmax at the time (this is about 1 hour) of the oxygen out diffusion between lattices in the high temperature heat treatment atmosphere first half of this result to 1100 degrees C or more, vOmax=1.55\*10 (3-0.00313T) T:heat treatment temperature...(1)

Thus it was asked.

Therefore, the rate of an excellent article of 95 % or more is realizable by restraining the oxygen partial pressure ratio VO in the first half of high temperature heat treatment below to above maximum oxygen partial pressure ratio VOmax.

#### [0014]

Moreover, the result of Figure 5 shows that the rate of a gate oxide film insulation pressure-resistant excellent article becomes 95 % or more, when performing heat treatment with which the oxide film formed on a silicon substrate is set to 60 nm or more (converting from the state where the oxide film is not formed on the silicon substrate), if the conditions of FORMULA (1) are fulfilled.

*					
9 17 3		. No least the second	÷	₹** .	
The second secon	eq				
· 一种 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
Section 1					
The second secon					
T			× 0		
*					



而して、形成される熱酸化膜の膜厚は、熱処理温度T(℃)と熱処理温度T(℃)と熱処理中の酸素分圧比V。が決まれば熱処理時間から一義的に求められる。図7は、酸素分に比V。を助変数として熱酸化時が60nmに成長するまでの関係をプロと熱処理温度との関係をプロットしたグラフで

#### [0015]

したがって、酸素分圧比V。が一定で ればその曲線の右側に入る時間熱処理を行えば95%以上の良品率が得られることになる。そして、図7の曲線上の時間 t (時間) は、

t (時間) = (720 + 10) (3985/(T+273))× $V_o$ ) /  $(1.3 \times 10^8 \times 10^{(-6128/T+273))} \times V_o$ ) ... (2)

で表わすことができることから、結局(2)式以上の時間熱 処理を行えばよいことになる。

# [0016]

以上から本発明の作用を次の。 があるとが、1100で が、21100で、1100で が、2110で、1100でで、110

[0017]

However, if heat treatment temperature T (degree C) and the oxygen partial pressure ratio VO under heat treatment are decided, it will be uniquely asked for the film thickness of the thermal oxide film formed from a heat treatment time.

Figure 7 is the oxygen partial pressure ratio VO. It is the graph which plotted the relationship of a time until it uses as a parameter and a thermal oxide film grows into 60 nm, and heat treatment temperature.

#### [0015]

Therefore, oxygen partial pressure ratio VO If time heat treatment which will go into the right-hand side of the curve if fixed is performed, the rate of an excellent article of 95 % or more will be obtained.

And, time t (time) on the curve of Figure 7, what is sufficient is just that time heat treatment more than a FORMULA (2) eventually performed from the ability of it to be able to express with t(time) =(720+10(3985/(T+273)) \*VO)/(1.3\*108\*10 (-6128/T+273)) \*VO...(2).

#### [0016]

As mentioned above it can collect effecting of this invention as follows.

First, limitation of an oxygen partial pressure ratio is provided in this invention in the process first half of 1100 degrees C or more (about 1 hour).

It heat-treats by carrying out that it is easy to carry out the out diffusion of oxygen between lattices which exists in the inside of a silicon substrate.

Oxygen between lattices is because the growth of a thermal oxide film needs to be suppressed since it is easy to carry out the out diffusion so that the oxide film by which this is created by the silicon substrate surface is thin.

[0017]

•	

その後さらに熱処理を続けるこ とにより、格子間酸素の外方拡 散によって発生した空孔および 最初から含まれていた空孔が埋 められる。これは、酸化性雰囲 気を保ちつつ熱処理を行って、 シリコン基板表面に60mm以 上の酸化膜を成長させることに よって達成される。酸化性雰囲 気中での高温熱処理によって、 シリコン基板(Si)と酸素(O 。) が反応しシリコン基板表面 に酸化膜(SiO。)が形成さ れるが、その際、SiO,はS iより占有体積が大きいため、 余ったシリコン原子が格子位置 から押出されシリコン基板内へ 内方拡散し、空孔を埋める。シ リコン基板表面に60nm以上 酸化膜を形成することにより、 半導体素子電気特性に影響を与 える空孔は、内方拡散するシリ コン原子によって埋められる。 これにより、シリコン基板表面 近傍は無欠陥化され、ゲート酸 化膜絶縁耐圧は改善され、半導 体装置製造歩留りが向上する。

[0018]

#### 【実施例】

次に、本発明の実施例について 図面を参照して説明する。

#### 【第1の実施例】

図1 (a) は、本発明の第1の 実施例のシリコン基板の熱処理 過程を示す図で  $\Delta$ 図1(a) に示す工程により、酸素分圧比 3%とし、1175 $\mathbb C$ の熱処理 を4時間行った。1175 $\mathbb C$ の By continuing the heat treatment furthermore after that, the porosity included from the porosity and the beginning which generated by the out diffusion of oxygen between lattices is filled.

This is heat-treating, maintaining an oxidative atmosphere.

It is attained by growing up an oxide film 60 nm or more into the silicon substrate surface.

With high temperature heat treatment in an oxidative atmosphere, a silicon substrate (Si) and oxygen (O2) react, and an oxide film (SiO2) is formed on the silicon substrate surface.

However, since an occupied volume is larger than Si, in that case, SiO2 is extruded from a lattice position and the surplus silicon atom carries out the inward diffusion into a silicon substrate.

A porosity is buried.

By forming 60 nm or more oxide film on the silicon substrate surface, the porosity which imparts influence to a semiconductor device electrical property is filled by the silicon atom which carries out the inward diffusion.

Thereby, it is made defect-free near the silicon substrate surface.

The gate oxide film insulation pressure-resistant is improved.

The semiconductor device manufacture yield improves.

[0018]

#### [Example]

Next, the Example of this invention is explained with reference to a drawing.

#### [First Example]

Figure 1 (a) is a figure showing the heat treatment process of the silicon substrate of the first Example of this invention.

According to the process shown in Figure 1 (a), it uses as 3% of oxygen partial pressure ratios.

1175-degree C heat treatment was performed

*	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
one of the second second	<i>\$</i>
a <sup>18</sup>	
• •	
	- 30, 1
	\$ 4 7
	4.
· e	
	. *
·	
·	
	3



時、酸素分圧比は(1)式より 33%以下でなくてはならない が、本実施例はこの条件を満た している。

#### [0019]

この熱処理後、半導体素子を作 成し、そのゲート酸化膜絶縁耐 圧を測定した。その結果を図1 (b) に示す。ゲート酸化膜破 壊電界が8MV/cm以上のも のを良品とすれば、本実施例に よって熱処理を行ったシリコン 基板のゲート酸化膜耐圧良品率 は、98.5%となる。これは 図8、図9に示す従来の熱処理 によって得られる良品率より2 5%以上向上したことになる。

[0020]

#### 【第2の実施例】

次に、熱処理温度と酸素分圧比 から熱処理時間を求めた実施例 を示す。図2は本発明の第2の 実施例を説明する図で りこ れは図7と同等の図で る上 記したように各曲線の右側に れば、熱処理時間 tが、

t (時間) ≥ (720+10  $^{\text{(3985/(T+273))}}\times$  V  $_{\text{O}}$  ) / (1. 3  $\times$  $1.0^{8} \times 1.0^{(-6128/T+273)} \times V_{0}$ 

を満足し、60 n m以上の酸化 膜が形成されることになる。な お、この式を満たすとともに熱 処理の前半工程における酸素分 圧比の条件(V<sub>o</sub> ≦1. 55× 10<sup>(3-0.00313T)</sup>) も満たさなけれ ばならない。よって、一定の酸 素分圧比の下で熱処理を続ける

for 4 hours.

An oxygen partial pressure ratio must not be 33 % or less from FORMULA (1) at the 1175degree C time.

However, this Example fulfills this condition.

#### [0019]

A semiconductor device is created after this heat treatment.

The gate oxide film insulation pressureresistant was measured.

The result is shown in Figure 1 (b).

The rate of a gate oxide film pressureresistant excellent article of the silicon substrate which heat-treated that whose gate oxide film destruction electric field is 8MV/cm or more, according to the excellent article, then this Example becomes 98.5%.

It means that this had improved 25 % or more from the rate of an excellent article obtained with the conventional heat treatment shown in Figure 8 and Figure 9.

[0020]

#### [2nd Example]

Next, the Example which required for the heat treatment time from heat treatment temperature and the oxygen partial pressure ratio is shown.

Figure 2 is a figure explaining the 2nd Example of this invention.

This is Figure 7 and an equivalent figure. If it is in the right-hand side of each curve as described above, it is heat treatment time t.

T(time) >=(720+10(3985/(T+273)) \*VO)/(1.3\*108\*10 (-6128/T+273)) \*VO

This is satisfied.

An oxide film 60 nm or more will be formed.

In addition, while satisfying this equation, the conditions (VO =<1.55\*10 (3-0.00313T)) of the oxygen partial pressure ratio in the first half process of heat treatment must also be fulfilled.

Therefore, if heat treatment is continued under the fixed oxygen partial pressure ratio, it is needed that above heat treatment time t is more than a 1 hour.

		: 9	



ので れば上記熱処理時間 t は、1時間以上で ること必 要となる。

### [0021]

本実施例では、シリコン基板を 1200℃、酸素分圧比3%の 酸化性雰囲気で、図2の熱処理 温度と酸素分圧の曲線より右側 の時間、4時間になるように熱 処理時間を設定した(図2・測 定点1)。対比実験として、シ リコン基板を1200℃、酸素 分圧比1%の酸化性雰囲気で、 図2の熱処理温度と酸素分圧の 曲線より左側の時間、6時間に なるように熱処理時間を設定し た(図2・測定点2)。その結 果を表2に示す。表2に示す結 果から明らかなように、測定点 1では測定点2より2時間熱処 理が短いにもかかわらず、高い ゲート酸化膜絶縁耐圧良品率を 実現できた。

[0022]

【表2】

#### [0021]

In this Example, the heat treatment time was set up so that it might become a silicon substrate by the oxidative atmosphere of 1200 degrees C and 3% of oxygen partial pressure ratios in the time on the right of the curve of the heat treatment temperature of Figure 2, and oxygen partial pressure, and 4 hours (figure 2\* point of measurement 1).

As contrast experiment, the heat treatment time was set up so that it might become a silicon substrate by the oxidative atmosphere of 1200 degrees C and 1% of oxygen partial pressure ratios in the time on the left of the curve of the heat treatment temperature of Figure 2, and oxygen partial pressure, and 6 hours (figure 2\* point of measurement 2).

The result is shown in Table 2.

By the point of measurement 1, the rate of the gate oxide film insulation pressure-resistant excellent article high nevertheless with 2 hour heat treatment shorter than a point of measurement 2 was realizable clearly from the result shown in Table 2.

[0022]

[Table 2]

	熱処理温度	処理時間	雰囲気(酸素分圧比)	酸化膜厚	良品率
測定点 1	1200°C	4時間	3 %	62.1nm	95%
測定点 2	1200°C	6時間	1 %	40.6nm	81%

(from left to right ) Thermal processing temperature Processing time(hour) Atmosphere(Oxygen partial pressure ratio) Thickness of oxide film Excellent products rate

Measurement point 1

e e	ق دین کا				- 4	
					e graph	
			3		, Ya.	
1 大変を						
いたのできないできません		Age.				
	*	<b>A4</b>	-			
	÷ .					i.
	* *					
				3.		
				e.		
•						
		•			•	
						<b>.</b>



## Measurement point 2

[0023]

[0023]

#### 【第3の実施例】

DZ処理(無欠陥化処理)の施 されていないウェハが半導体素 子製造工程に投入されることも

る本実施例は、このような 場合に半導体素子製造過程中に おいて未処理シリコン基板につ いてDZ処理を行うもので る。半導体素子製造工程におい て、例えばウェル形成工程では イオン注入後の不純物のドライ ブ・イン工程時に高温の熱処理 が行われる。本実施例ではこの 高温処理工程に本発明の熱処理 方法を適用した。図3(a)は その熱処理過程を示す図で り、1200℃で最初の1時間 を酸素分圧比2%の雰囲気で処 理した。その後雰囲気を10 0%酸素雰囲気にかえ1時間処 理した。図3(a)に示す過程 により、シリコン基板表面上に はシリコン基板表面ベア状態か ら換算して約200nmの酸化 膜が形成された。

#### [0024]

図3(a)に示す熱処理工程を経たシリコン基板に対しゲート酸化膜を形成しその絶縁耐圧を測定したところ、図3(b)に示すゲート酸化膜絶縁破壊電界分布図が得られた。同図から、ゲート酸化膜絶縁破壊電界が8MV/cm以上のものを良品とする良品率は96.7%となり、図8、図9に示した従来例

#### [Third embodiment]

The wafer with which DZ process (defect-free process) is not performed may be thrown into a semiconductor device manufacturing process.

In such a case, this Example performs DZ process about a unprocessed silicon substrate into a semiconductor device manufacture process.

In a semiconductor device manufacturing process, hot heat treatment is performed at a well formation process at the time of the drive \* in process of the impurities after an ion implantation.

In this Example, the heat treatment method of this invention was applied to these high temperature processing.

Figure 3 (a) is a figure showing the heat treatment process.

The first 1 hour was processed in the atmosphere of 2% of oxygen partial pressure ratios by 1200 degrees C.

After that, atmosphere was changed to oxygen atmosphere 100%, and carried out the 1 hour process.

On the silicon substrate surface, it converts from a silicon substrate surface bear state, and about 200 nm oxide film was formed by the process shown in Figure 3 (a).

#### [0024]

When the gate oxide film was formed to the silicon substrate which passed through the heat treatment process shown in Figure 3 (a) and the insulated pressure-resistant was measured, the gate oxide film dielectric breakdown electric field distribution shown in figure 3(b) was obtained.

The rate of an excellent article which uses that whose gate oxide film dielectric breakdown electric field is 8MV/cm or more as an excellent article becomes 96.7% from said figure.

 ~ 41:	and the second of the second o	
		i.
•		
		e de
i de		i N
		ž.
		.1
3		
, 7		
i L		
ē.		
it.		
£.		
		•
e *		
- 1 		
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
		À



の場合と比較して 2.4%以上の 改善を実現することができた。 この結果から、高温熱処理前半 1 時間の酸素分圧比 $V_0$  を  $V_0 \leq V_{\text{Omax}} = 1.55 \times 10$  (3-0.00313T)

となるよう選択すれば、その後酸素流入量を多くして熱処理時間を短縮できることと、半導体素子製造過程の高温熱処理に本発明を適用した場合にも同様の効果を享受できることが分かる。

#### [0025]

以上好ましい実施例について説 明したが、本発明はこれら実施 例に限定されるされるものでは なく、本願発明の要旨を変更し ない範囲内において各種の変更 る例えば、酸化性 が可能で 雰囲気中の酸素以外の気体につ いては窒素に代え水素やアルゴ ン等他のものを使用することが できる。また、高温熱処理期間 中において必ずしも処理温度を 一定に保つ必要はなく、本発明 によって要請される条件の範囲 内において温度を可変とするこ とができる。

[0026]

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明に よれば、1100℃以上の高温 処理前半の期間(約1時間)に 酸素分圧比を制限し、格子間酸 素の外方拡散を円滑に行い、か つその後の熱処理を、シリコン 基板内の空孔を十分に埋め合わ Compared with the case of the prior art example shown in Figure 8 and Figure 9, 24-% or more improvement was realizable.

If the oxygen partial pressure ratio VO of a 1 hour is chosen from this result in the first half of high temperature heat treatment so that it may be set to VO=<VOmax=1.55\*10 (3-0.00313T), it turns out that an oxygen inflow is increased after that and a heat treatment time can be been can be shortened and that the effect that it is similar when this invention is applied to high temperature heat treatment of a semiconductor device manufacture process is enjoyable.

#### [0025]

Preferred Embodiment was explained above.

However, various alteration is possible for this invention within limits which are limited to these Example and which are not carried out and do not alter the summary of this invention.

For example, it can replace with nitrogen about gases other than oxygen in an oxidative atmosphere, and the other things, such as hydrogen and argon, can be used.

Moreover, process temperature does not necessarily need to be kept constant during a high temperature heat treatment period, and temperature can be made variable within the limits of the conditions by which a requirement is carried out as for this invention.

[0026]

#### [EFFECT OF THE INVENTION]

As explained above, according to this invention, an oxygen partial pressure ratio is limited to the period (about 1 hour) 1100 degrees C or more of half the high temperature before processing. The out diffusion of oxygen between lattices is performed smoothly.

And since subsequent heat treatment is continued until it compensates for the porosity

		The Artist of the Control of the Con	91.7	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	e 1 10		e de la companya de		
	er en				
				* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	
					i. Suku
Santa Santa		•	,		
		*			2
1. 74 7					
1					
					j
*.		· ·	· .	±	
		, y	·	•.	
431					
5					
		•			
*					
<b>1</b>					
		*			•
					4



【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明の第1の実施例の熱処理 過程図とそれによる絶縁破壊電 界分布図。

#### [図2]

本発明の第2の実施例を説明するための酸化膜形成特性図。

#### 【図3】

本発明の第3の実施例の熱処理 過程図とそれによる絶縁破壊電 界分布図。

#### [図4]

本発明の作用を説明するための 熱処理過程図。

#### 【図5】

本発明の作用を説明するための 熱酸化膜厚とゲート酸化膜耐圧 良品率との関係を示す図。

【図6】

in a silicon substrate sufficiently, it is made defect-free near the silicon substrate surface.

The gate oxide film insulation pressure-resistant is improved.

The semiconductor device manufacture yield can be raised.

And, this invention can raise the rate of an excellent article of the gate oxide film dielectric breakdown pressure-resistant 20 % or more in the case of a prior art example.

Since it enables it to correspond sufficiently also for high integration anticipated to progress much more from now on and thinning of an insulating film, the effect on the industry of this invention is large.

#### [BRIEF EXPLANATION OF DRAWINGS]

### [FIGURE 1]

The heat treatment process figure of the first Example of this invention, and the dielectric breakdown electric field distribution figure by it.

# [FIGURE 2]

The oxide film formation characteristic view for explaining the 2nd Example of this invention.

### [FIGURE 3]

The heat treatment process figure of the third embodiment of this invention, and the dielectric breakdown electric field distribution figure by it.

#### [FIGURE 4]

The heat treatment process figure for explaining effecting of this invention.

#### [FIGURE 5]

The figure showing the relationship of the thermal oxide film thickness for explaining effecting of this invention, and the rate of a gate oxide film pressure-resistant excellent article.

#### [FIGURE 6]

*	2.		¥'	1, *	. 3		
				v	85	* - * * * * * * * * * * * * * * * * * *	
no ek	* **		e 3	A Company of the Comp	* *		
ع خد							
	*				*		7
					14.5	•	
-	····						
s'						<b>,</b>	
ř.			, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,				
**		• • • • • • • • • • • • • • • • • • •					
	. · ·	**************************************	<u>.</u>	A transport			•
	,			x*		3 2 3 3	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	gr (Co)			**************************************	. 8*	in the second se	
- en	4					*	
7							••
N.		•					
3.7							
		1 a = 12 = 12 = 12 = 12 = 12 = 12 = 12 =				1 4 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	
±			*			***	
•							
				,		•	
4				) 			
\` 4				*			
¥,				¥1			
			<b>.</b> .				
57							
1						F = 8 .	
argij.							
. 7-							
· ′:							
		· .				e <sup>t</sup>	
							4



本発明の作用を説明するための 熱処理温度と最大酸素分圧比と の関係を示す図。

The figure showing the relationship of the heat treatment temperature for explaining effecting of this invention, and a maximum oxygen partial pressure ratio.

#### 【図7】

# 本発明の作用を説明するための 酸素分圧比を助変数とした酸化 膜形成特性曲線図。

# 【図8】

第1の従来例の熱処理過程図と それによる絶縁破壊電界分布 図。

#### 【図9】

第2の従来例の熱処理過程図と それによる絶縁破壊電界分布 図。

# 【図4】

# [FIGURE 7]

The oxide film formation characteristic curve sheet which made the parameter the oxygen partial pressure ratio for explaining effecting of this invention.

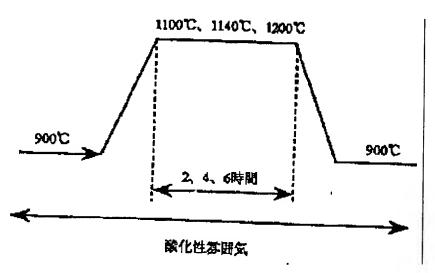
#### [FIGURE 8]

The heat treatment process figure of a first prior art example, and the dielectric breakdown electric field distribution figure by it.

#### [FIGURE 9]

The heat treatment process figure of a 2nd prior art example, and the dielectric breakdown electric field distribution figure by it.

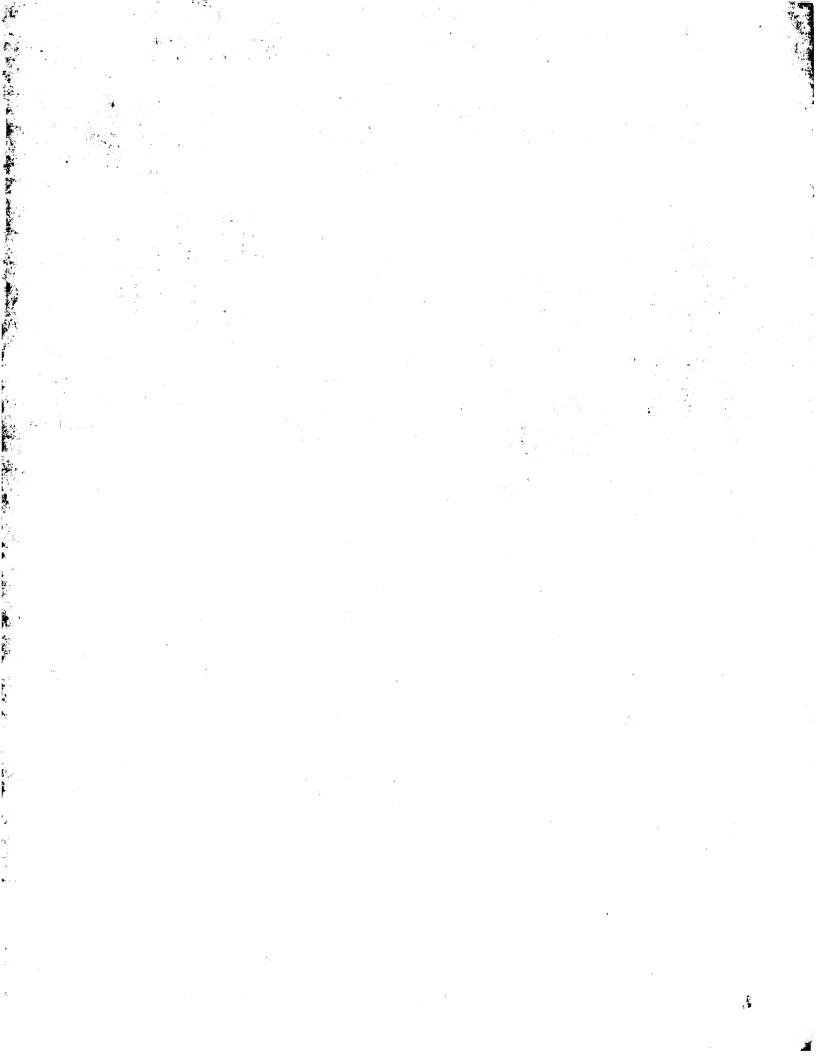
# [FIGURE 4]



2,4,6 hours Oxidative atmosphere

【図1】

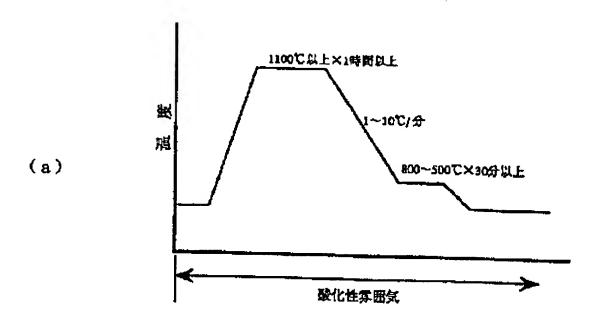
[FIGURE 1]

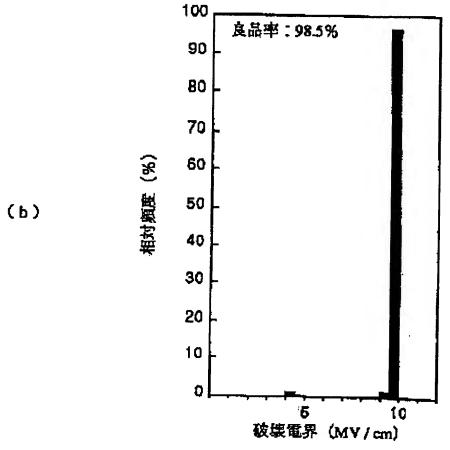


THOMSON SCIENTIFIC

(C) DERWENT

			÷	. 1





(a) Vertical axis: Temperature Horizontal axis: Oxidizing atmosphere

÷=						
## ***						
÷				( en		
						<i>:</i>
				7 	• • •	
						- 1
			*c			+ (****)
•			,			
			18.1			
		, i		**		
		4.00			,	
•		<b>c</b> <sub>0</sub> 1				
		*				
	Te.	-				
				=6		
			•			
•						
			•			
			-			
	Self par					ي.
						· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·



From left to right: 1100 degrees C or more x 1 hour or more

1-10 degrees C / minutes

800 – 500 degrees C x 30 minutes or more

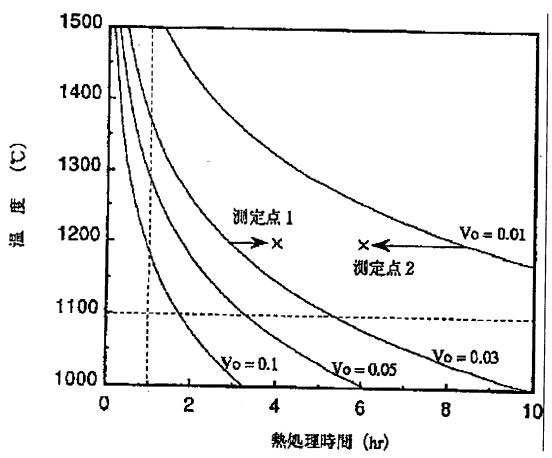
(b) Vertical axis: Relative frequency Horizontal axis: Dielectric breakdown

(MV/cm)

Excellent products rate: 98.5%

【図2】

[FIGURE 2]

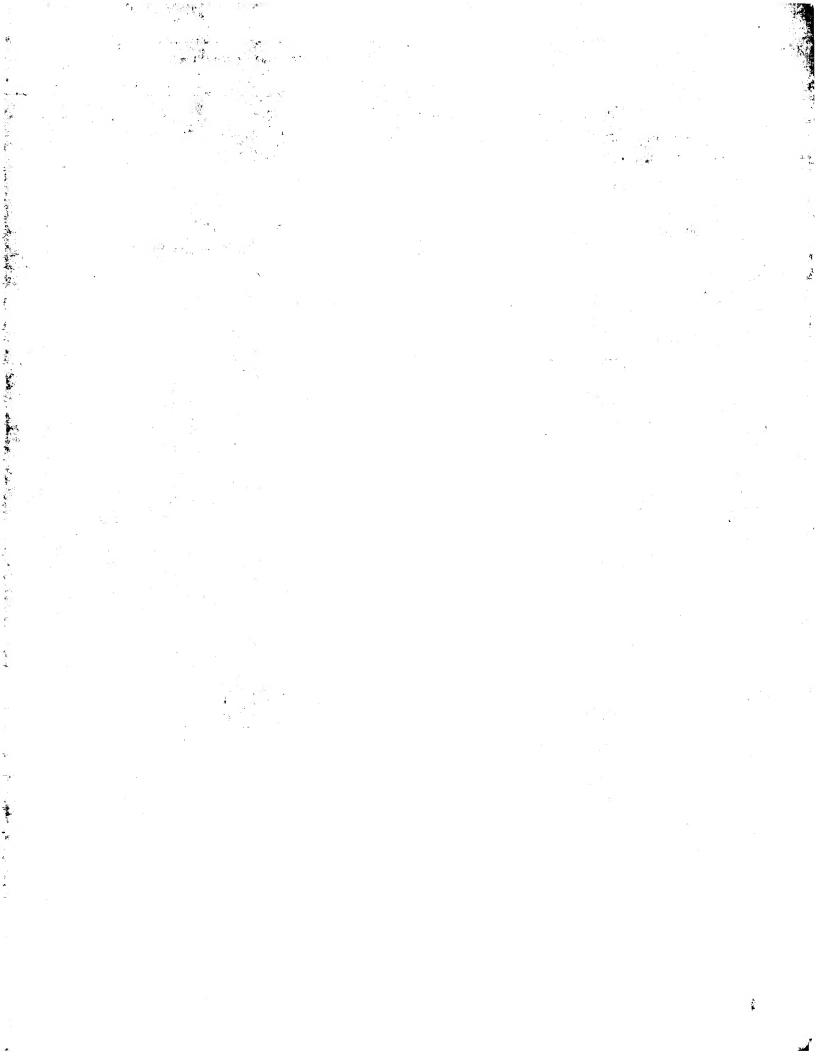


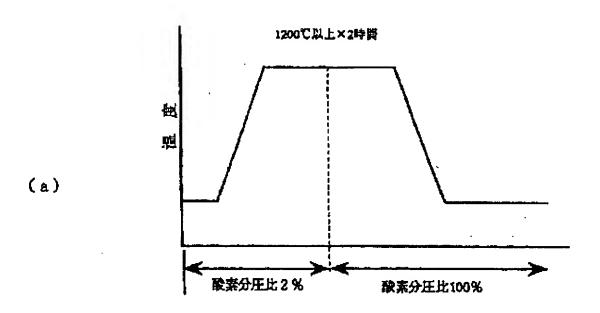
Vertical axis : Temperature ( degrees-C ) Horizontal axis : Thermal processing time (hr)

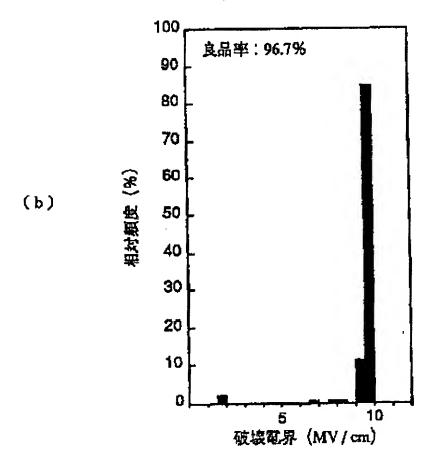
Measurement point 1 Measurement point 2

【図3】

[FIGURE 3]







* ************************************		
***		
÷		T
· ·		
x		
	•	
3		
	* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	
	-7	•



(a) Vertical axis: Temperature Horizontal axis: Oxidizing atmosphere

(Oxygen partial pressure ratio:2 %, 100 %)

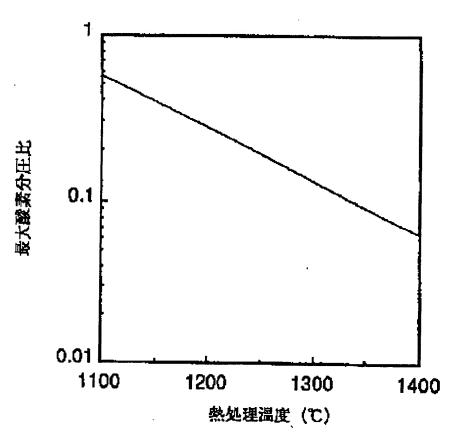
(b) Vertical axis: Relative frequency Horizontal axis: Dielectric breakdown

(MV/cm)

Excellent products rate: 96.7%

【図6】

[FIGURE 6]



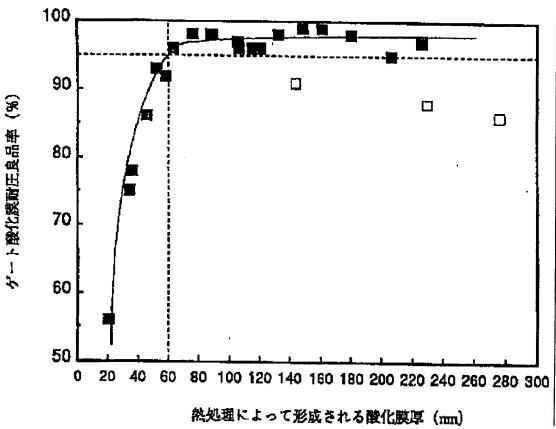
Vertical axis: Maximum oxygen partial pressure ratio

Horizontal axis: Thermal processing temperature (degrees-C)

【図5】

[FIGURE 5]

		+		
7				
•				
			*	

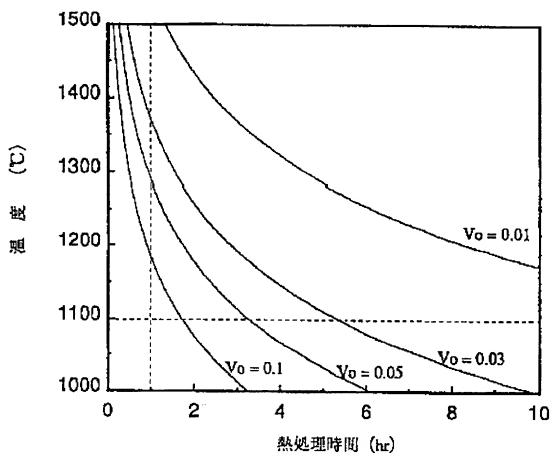


Vertical axis: Gate oxide film pressure-resistant excellent products rate (%) Horizontal axis: Thickness of oxide film formed by thermal processing

【図7】

[FIGURE 7]

	7	34	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	e '		•			·	-
	4	1								€ •
			e santan a							
		43	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		***					
<b>,</b>		<u>L</u>							1	
4		9. 1 X	e e e e e e e e e e e e e e e e e e e							
ai. '		* 12(5)		ż	0.8			4.1		
*			·		•	Ê		r		
										7
	<b>₹</b> 10	1.4	:							
			, .		,				í	
		or i	ing.	· g						
. #9					. 1					
v.F.		3								
						a				
									V	
								· •		
								*		
* *										
					•					
									• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	
							500 1 1			
	*							8 4		
			±* *			in 4				
			·			,				
										*
									•	
									4	
					16					
										á.



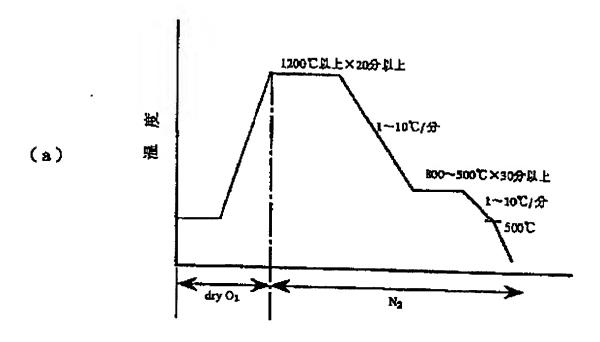
Vertical axis : Temperature ( degrees-C )

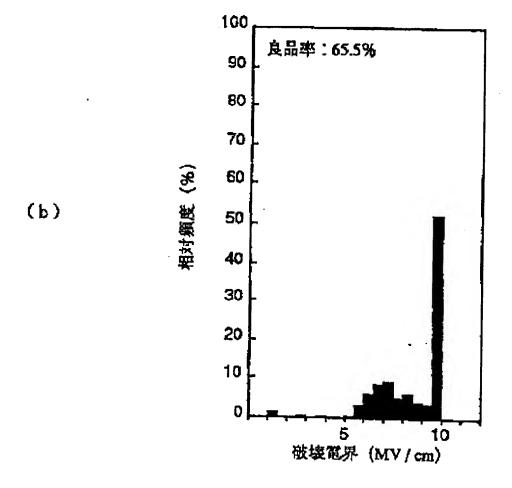
Horizontal axis: Thermal processing time (hr)

【図8】

[FIGURE 8]

4		•	And Address of the State of the	**	€ Hartin		· · · · · ·	<u>.</u>	# · · ·	., -	·	***	
el .	•				* 1 v								
27.5								*	500	~		1	10.5 (1)
	,		1			•	".				en e		
	44						5		- 4				4
								i .	,		1.4		
7	×		į	d.∎			1.						
ži V							4	34			· (1) · (4) · (4) · (4)		
											4		્યું થ
			ġ.						•	τ			- 1
	•											÷ ,	
											· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		,
					2		1		4.				
									-	•		•••	
												,	
				•						÷		30 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
*													
									,	ŧ		*	- A
									î		* *		, , **;
5												in .	
			178						* .			*	,
~													
k.													-
						, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,							
2.													
. (	- v*		, ,										
	ele												
ļ.													
r. P <sub>ij</sub>													
K.													
<b>&gt;</b>													
**													ē
Ĺ		,											
F.				*									
* 8 * .													
•													
k			·										
k <sup>2</sup>													, •
t,													
<b>.</b>													





	or B		* *	स्त्रक ¥	4.0°	14 - Proj.	Set Control		
**	, <u>,</u> , , , ;	ev.	and the state of t	And the second s	 	· ·	7 - 7 1		
TO THE WORLD TO SERVE	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·							* *	in the second se
		4		*		-			
		* **	(X)				9 ×	*	
									·
The state of the s									
1000年1									
**************************************								<b>ذ</b> ر	•

k



(a) Vertical axis: Temperature

From left to right: 1200 degrees C or more x 20 minutes or more

1-10 degrees C / minutes

800 - 500 degrees C x 30 minutes or more

1-10 degrees C / minutes

500 degrees-C

(b) Vertical axis: Relative frequency Horizontal axis: Dielectric breakdown

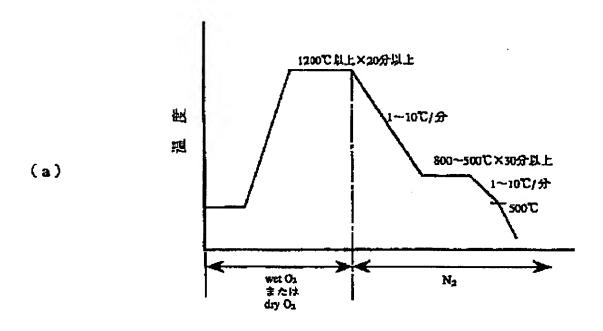
(MV/cm)

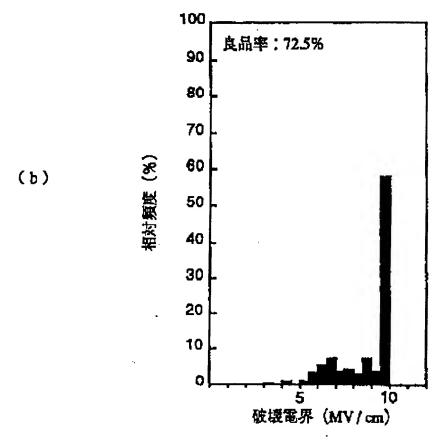
Excellent products rate: 65.5%

【図9】

[FIGURE 9]

n €. • •					y 485		12-3	• *					` . <b>«</b> *			-				
1. 1.					1	* -										e e			,	70 (ST)
	, .	4	•"		4 42-		N.A.		Ē		*					•	, ,	•		. (4)
					7 P.O		, m.e.c	*	. *		:-									- 6
4	7												ų.							
•										<b>f</b>	1 × 1.	0,				~				
§ 4				•			· .	*			31.1 21.1		1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1		. 9					
					***												r Su			
·F.	•																			
fu ,																				
,-			,						:				,							
						Ď				•					-		: '	•		
E.		٠															1	•		
					1.5	· .		: *				*	¥	***	* *					
1						¥.									· V " 🙄			* F		
			-										₹ -		W.					
				'- u											9					
					· 9- e													•		
																. 1				
															1					
							,					ÿ.			4-					
: do								•							*					
a.						1												4		
<i>:</i>															•					
,																				
~																				
ř						· y														
						÷												2. ,		
																		. 1 ,		
Ł																				
1																				
<u>.</u>																				
ł,																	* 10			
۲																				
																		•		
t.																				





(a) Vertical axis: Temperature Horizontal axis: Wet O2 or Dry O2, N2

		•	•



From left to right: 1200 degrees C or more x 20 minutes or more

1-10 degrees C / minutes

800 – 500 degrees C x 30 minutes or more

1-10 degrees C / minutes

500 degrees-C

(b) Vertical axis: Relative frequency

Horizontal axis: Dielectric breakdown

(MV/cm)

Excellent products rate: 72.5%

【手続補正書】

[AMENDMENTS]

【提出日】

平成6年10月27日

[Filing date]

October 27th, Heisei 6

【手続補正1】

[Amendment 1]

【補正対象書類名】

明細書

[Title of document for amendment]

Specification

【補正対象項目名】

請求項2

[Item to be amended] Claim 2

【補正方法】 変更

[Method of amendment] Alteration

【補正内容】

[Content of amendment]

【請求項2】

前記最大酸素分圧比 $V_{Omax}$ が、 $V_{Omax}=1.55\times10^{(3-0.00313T)}$ 但し、T:熱処理温度( $\mathbb{C}$ )で与えられることを特徴とする請求項1記載のシリコン基板の製造方法。

[CLAIM 2]

A manufacturing method of the silicon substrate of Claim 1, which imparts above-mentioned maximum oxygen partial pressure ratio VOmax at VOmax=1.55\*10 (3-0.00313T), however T:heat treatment temperature (degree C).

【手続補正2】

[Procural Amendment2]

【補正対象書類名】

[Title of document for amendment]

Specification

					•	
€	erneren (j. 1946) Erneren (j. 1946)		*	4.	<b>4.</b> •• •• •• ••	
	ر به المحافظة المحاف	***				
		*/* ***	* 1; · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
		,.				
*					- ,	
	± Mark y	*				
*	*- ***********************************	· .	* v n			
	* · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			-		*
	- A					100 110 110
		- -				
*						
		1				
	***					
		ä				
					. · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2
* * * * * * * * * * * * * * * * * * *					•	
M.		*** *				
i i				•		



明細書

【補正対象項目名】 0009 [Item to be amended] 0009

【補正方法】 変更

[Method of amendment] Alteration

【補正内容】

[Content of amendment]

[0009]

[0009]

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発 明によれば、シリコン基板を1 100℃以上の温度で熱処理を 行って酸素の外方拡散および空 孔の埋め合わせを行うシリコン 基板の製造方法で って入炉 から出炉までを酸化雰囲気で行 い、かつ少なくとも前半の酸素 の外方拡散が支配的な段階にお いては酸素分圧比を熱処理温度 に応じて求められた最大酸素分 圧比V<sub>Omax</sub> 以下に設定して熱処 理を行うことを特徴とするシリ コン基板の製造方法が提供され

 $V_{\text{Omax}} = 1$ .  $5.5 \times 1.0^{(3-0.00313T)}$  (但し、T: 熱処理温度 ( $\mathbb{C}$ )) で与えられるもので りまた、熱処理は、熱処理温度をT( $\mathbb{C}$ )、酸素分圧比を $V_{\text{O}}$ として、

る。そして、上記最大酸素分圧

t (時間) = (720+10) (3985/(T+273))× $V_o$ ) /  $(1.3 \times 10^8 \times 10^{(-6128/T+273))} \times V_o$ ) により求められる時間以上行われるもので

#### 【手続補正3】

比V<sub>Omax</sub>は、

[Amendment 3]

33/37

## [SOLUTION OF THE INVENTION]

In order to attain the above objective, it is the manufacturing method of the silicon substrate which heat-treats a silicon substrate at the temperature of 1100 degrees C or more, and, according to this invention, performs the out diffusion of oxygen, and amends of a porosity, comprised such that the reactor entering to the reactor exiting is performed by the oxidizing atmosphere.

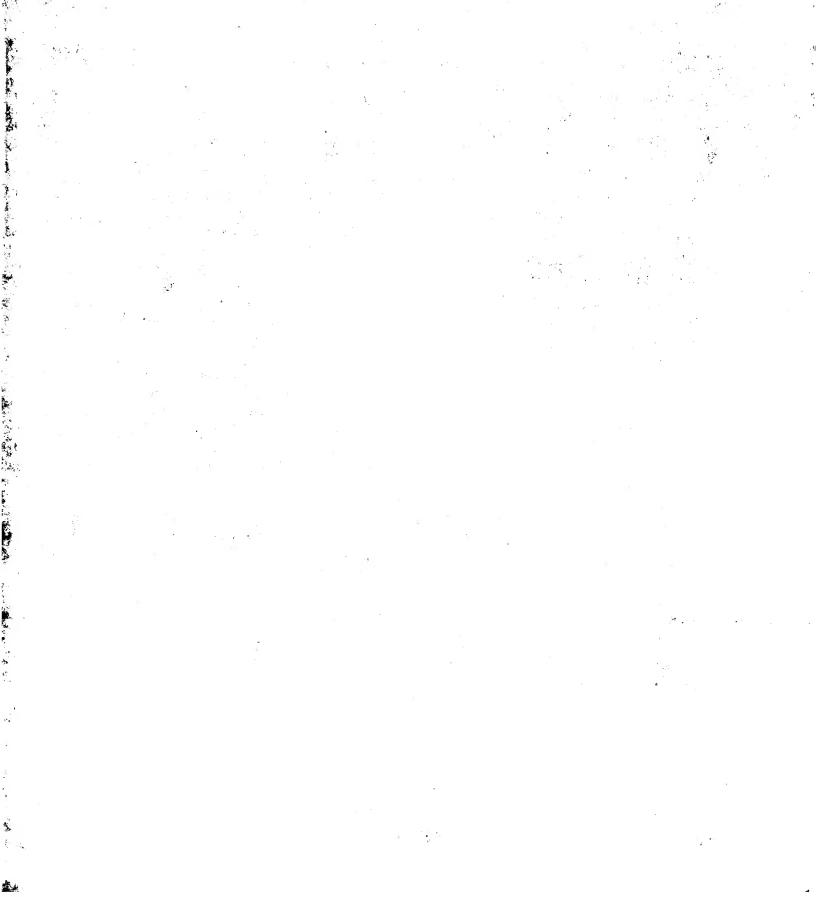
And the out diffusion of oxygen of the first half heat-treats by setting an oxygen partial pressure ratio below to maximum oxygen partial pressure ratio VOmax calculated depending on heat treatment temperature in the dominant phase at least.

The manufacturing method of the silicon substrate characterized by the above-mentioned is provided.

And, it imparts above maximum oxygen partial pressure ratio VOmax by VOmax=1.55\*10 (3-0.00313T) (however, T:heat treatment temperature (degree C)).

Moreover, heat treatment is performed more than time which is asked by t(time) =(720+10(3985/(T+273)) \*VO)/(1.3\*108\*10 (-6128/T+273)) \*VO as heat treatment temperature T (degree C) and an oxygen partial pressure ratio VO.

(C) DERWENT



. \$1 . \$2 . \$4



【補正対象書類名】 明細書 [Title of document for amendment] Specification

【補正対象項目名】

0 0 1 3 [Item to be amended] 0013

【補正方法】 変更

[Method of amendment] Alteration

【補正内容】

[Content of amendment]

## [0013]

そこで、更に得られたデータから、各熱処理温度に対するが95%未満になる酸素分圧比 $V_{omax}$ として求めた。この最大酸素分圧比 $V_{omax}$ と熱処理温度との関係を図6に示す。この結果から、1100 で以上の高温熱処理雰囲気前半の格子間酸素外方拡散時(これはほぼ1時間程度であにおける最大酸素分圧比 $V_{omax}$ と、 $V_{omax}$  に  $55 \times 10^{(3-0.00313T)}$ 

# [0013]

Then, the rate of a gate oxide film insulation pressure-resistant excellent article opposing to each heat treatment temperature required for the oxygen partial pressure ratio which becomes 95 % less, as maximum oxygen partial pressure ratio VOmax from the data obtained further.

The relationship of this maximum oxygen partial pressure ratio VOmax and heat treatment temperature is shown in Figure 6. From this result, maximum oxygen partial pressure ratio VOmax at the time (this is about 1 hour) of the oxygen out diffusion between lattices in the high temperature heat treatment atmosphere first half of 1100 degrees C or more was calculated with VOmax=1.55\*10 (3-0.00313T)...(1)T:heat treatment temperature (degree C).

Therefore, the rate of an excellent article of 95 % or more is realizable by restraining the oxygen partial pressure ratio VO in the first half of high temperature heat treatment below to above maximum oxygen partial pressure ratio VOmax.

#### 【手続補正4】

[Amendment 4]

【補正対象書類名】

図面

[Title of document for amendment]

Drawing

【補正対象項目名】 図2

[Item to be amended] Figure 2

【補正方法】 変更

[Method of amendment] Alteration

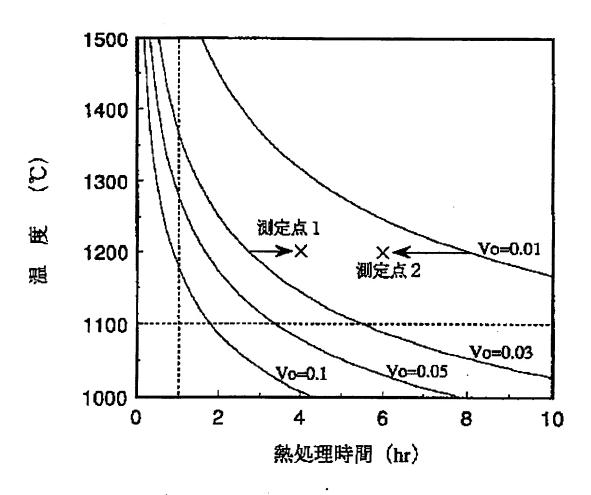
4	•	F 1 2 4 7 4	- T				-13
\$ T .	1 av			V4		•	A. P.
<b>K</b>				A *			*4.5. M
- 1 - 1	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,				* 1		
X 4	£	I -					
A		* * * *	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	•			
			A Year				
*			•				
10-							
4						877	F
*	9	J					r.
(4)	<i>7</i> .		* 1				100
54							
*		· 3 a -7	***		, s		4
N.		* **			•		
£			*,		6		
4							\$1 54
					71.		
Lie	*.						
+	0.0						
	• • •		₩ T•				
*** 2 **	.2						
Å							
4	e e e e e e e e e e e e e e e e e e e						
Francisco States							
17							
ş. 3							
	36						
				-			
	.÷						
		₹*					
= ×							
5							
13							
*							
*				•		*	
10							
A Tank							

【補正内容】

[Content of amendment]

【図2】

[FIGURE 2]



Vertical axis: Temperature (degrees C)

Horizontal axis

processing time (hr)

Measurement point 2 Measurement point 1

【手続補正5】

[Amendment 5]

【補正対象書類名】

[Title of document for amendment]

Drawing 図面

図 7

[Item to be amended] Figure 7

【補正対象項目名】

**Thermal** 

				, ,
	(6)			
		**		



【補正方法】 変更

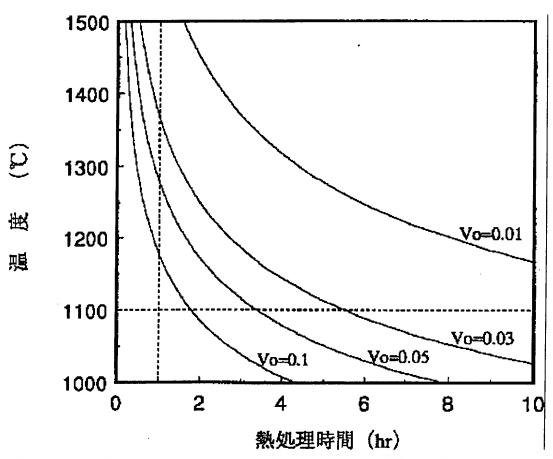
[Method of amendment] Alteration

【補正内容】

[Content of amendment]

【図7】

[FIGURE 7]



Vertical axis : Temperature ( degrees C )

Horizontal axis

Thermal

processing time (hr)

		e.t				- 1	
A.	a second	**************************************	4 , 2				
			- T	The state of the s	بم		
					12	-	
				100			
		Min a		76 1 1 1 1 1		*	
			ę.				
			ñ.				
		• =			*	A.F	
4							
		· .				× × ×	
	\$						
	φ'-31 <sup>(1)</sup>						
		•			÷ .		
	•						
					Ÿ		
					Wh.		



## **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)
"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)

P.		-		- 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1				
#	,		•		*			
	: · ·					r.		
							· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	*
				****				<b>3</b>
	-			, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		γ	<b>N</b> eg e	
e)	e e e e e e e e e e e e e e e e e e e							*
								ı
							ar.	
							:	
								·
Le,								